Beiträge zur Ebullioskopie.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Kurt Haring

aus **Leipzig.**

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1910.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und **Hantzsch.**

Leipzig, den 22. Dezember 1909.

Der Procancellar.

Rohn.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, sage ich auch an dieser Stelle für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank.

Zu besonderem Danke bin ich

Herrn Privatdozent Dr. A. Sieverts

verpflichtet für seine stetige liebenswürdige Unterstützung, die er mir während des Verlaufs meiner Arbeit zuteil werden ließ.

Inhalt.

Seite

Einleitung 7

I. Versuche mit Schwefelsäureanhydrid 8

II. Molekulargewichtsbestimmungen in Sulfurylchlorid und Chromylchlorid 28

III. Siedeversuche mit Schwefelsäurechlorhydrin und Molekulargewichtsbestimmungen unter vermindertem Luftdruck 33

IV. Siedeversuche mit Glyzerin und Schwefelsäure unter vermindertem Druck 44

V. Über die Verwendbarkeit der elektrischen Wechselstromheizung bei ebullioskopischen Bestimmungen 50

VI. Über Unregelmäßigkeiten beim Sieden mit Essigsäure 61

VII. Über das Fraktionieren von Essigsäure mittelst elektrischer Heizung 74

Zusammenfassung 79

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535715_0048

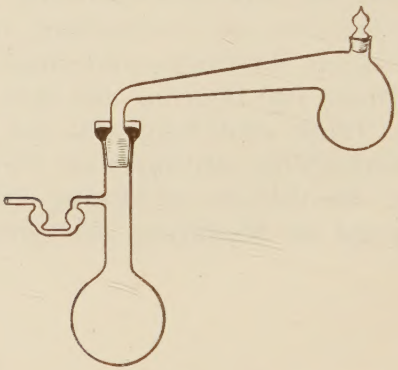
Einleitung.

In der vorliegenden Arbeit wurden eine Anzahl organischer und anorganischer Lösungsmittel auf ihre Verwendbarkeit zu ebullioskopischen Versuchen untersucht. Teils waren diese Lösungsmittel überhaupt noch nicht zu solchen Versuchen verwendet worden, wie Schwefelsäureanhydrid, Sulfurylchlorid, Schwefelsäurechlorhydrin und Chromylchlorid, teils wurden bereits früher bearbeitete Substanzen, wie konzentrierte Schwefelsäure, Anilin, Phenol und Glyzerin, aber unter vermindertem Druck gesotten. Ferner wurde festgestellt, daß die elektrische Heizung mit Wechselstrom derjenigen mit Gleichstrom völlig gleichwertig ist. Die Versuche mit Eisessig schließlich dienten der Erkennung und der Beseitigung von Versuchsfehlern.

I. Versuche mit Schwefelsäureanhydrid.

Darstellung von SO_3.

Als Ausgangsmaterial benützte ich käufliche rauchende Schwefelsäure mit etwa 80% SO_3, von der dann das Schwefelsäureanhydrid abdestilliert wurde. Das käufliche Produkt war



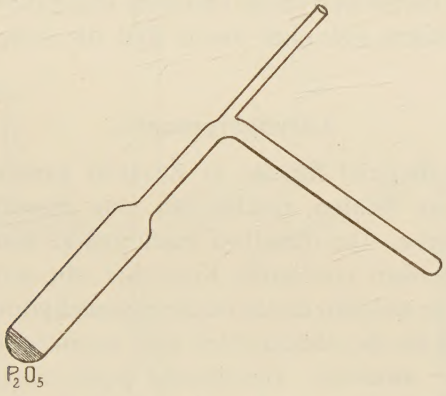
Figur 1.

bei gewöhnlicher Temperatur fest und wurde in der fest verschlossenen Originalflasche im Wasserbade auf etwa 60° erhitzt. Es konnte dann ohne Schwierigkeiten in den Destillierapparat gefüllt werden. Der dazu gehörige Destillierapparat ist in einer Dissertation von Hempel und Böttcher[1]) angegeben.

Er besteht aus einer Retorte von 500 ccm Inhalt mit Tubus und eingeschliffenem Glasstöpsel, deren Hals in einem Kolben desselben Inhalts eingeschliffen ist. Dem Kolben ist ein U-förmiges Röhrchen mit zwei Kugeln vorgelegt, das, mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, zum Abschluß nach außen dient. (Fig. 1).

[1]) Hempel und Böttcher, Über Dissoz.-Temp. d. Kohlens. u. des Schwefels.-Anhydr. Dresden 1900. B. G. Teubner.

Nach sorgfältigstem Trocknen der Apparate erhielt ich beim Destillieren ein flüssiges Präparat, das aber sehr bald erstarrte und dann nach erneutem Erwärmen nur zum geringsten Teil wieder flüssig wurde. Es stellte sich so die Notwendigkeit heraus, stets nur soviel Anhydrid darzustellen, als man in bereit gehaltene Knierohre (Fig. 2) einfüllen konnte. Diese Rohre wurden dann sofort zugeschmolzen. Aber auch jetzt noch wurde die Flüssigkeit nach etwa 10—12 Stunden fest. Beim Erwärmen auf 20—25° (Außentemperatur des Wassers) schmolz ein Teil. Von 60° an begann das Geschmolzene zu sieden. Dieser hohe Siedepunkt ist daraus zu



Figur 2.

erklären, daß im geschlossenen Rohr, also unter verstärktem Druck erwärmt wurde. Der Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck liegt bei 46°.

Da nun das reine Schwefelsäureanhydrid nach Knietsch[1]) bei 15° flüssig ist und nur durch Verunreinigung mit Hydrat die feste Modifikation entsteht, reinigte ich es nach der von Rudolf Weber[2]) angegebenen Weise. Gleich nach der ersten Destillation wurde das Anhydrid in Knierohre (Fig. 2) eingefüllt, auf deren Boden eine Schicht Phosphorpentoxyd gebracht worden war. Durch Drehung des leeren Schenkels nach oben,

[1]) Berl. Ber. **34**, 4069 (1901).
[2]) Poggendorfs Annalen **159**, 313 (1876).

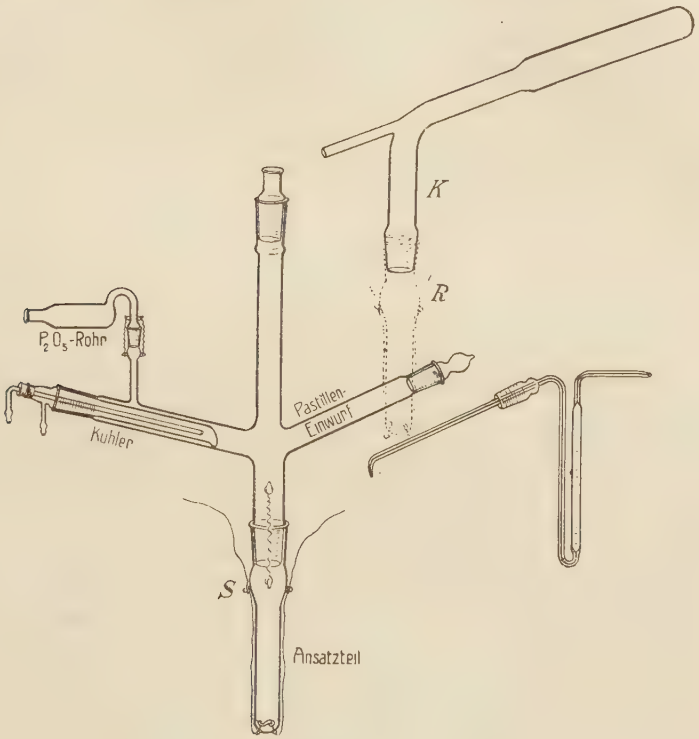
verwandelte ich das vorher zugeschmolzene Knierohr in einen Rückflußkühler. In dieser Stellung erhitzte ich 6—8 Stunden lang in Wasser von 90—95° und destillierte dann nach erneuter Drehung des leeren Schenkels nach unten in diesen hinein und zwar unter Anwendung derselben Heiztemperatur. Es genügte Luftkühlung, um den Dampf des Schwefelsäureanhydrids hier zu kondensieren. Das auf diese Weise erhaltene Präparat blieb beliebig lange flüssig, wenn ich das Rohr geschlossen hielt. Beim Kühlen unterhalb + 15° bildete es eine feste großkristallinische Masse, die sich beim Erwärmen wieder völlig löste. Als ich zu Versuchszwecken ein Rohr öffnete, demselben etwas entnahm und dann sofort wieder zuschmolz, bildete sich nach kurzer Zeit die feste asbestartige Modifikation.

Lösungsversuche.

Um das Material für die in Aussicht genommenen Versuche etwas zu sichten, machte ich eine Anzahl qualitativer Lösungsversuche. Um dieselben ausführen zu können, änderte ich eins der oben erwähnten Knierohre ein wenig ab. Ich ließ den Teil, in welchen das Schwefelsäureanhydrid gewöhnlich überdestilliert wurde, abschneiden und vermittelst eines Glasschliffs wieder ansetzen. Gleichzeitig wurde noch ein zweiter Ansatzteil *R* (Fig. 3) angefertigt, der ebenfalls an den Schliff *K* paßte. Starke Federn hielten die beiden Teile des Knierohrs während des Versuchs zusammen. Da nach dem hier angewendeten Prinzip des Doppelschliffs später der ganze Siedeapparat konstruiert wurde, so verweise ich auf die Zeichnung desselben. Das hier beschriebene Knierohr ist daselbst mit abgebildet. (Fig. 3). Ein qualitativer Lösungsversuch im Reagensglas wäre nicht möglich gewesen, weil das Schwefelsäureanhydrid an der Luft und ganz besonders beim Erhitzen sehr starke Rauchentwickelung zeigte.

Das Einfüllen und Reinigen des Schwefelsäureanhydrids erfolgte in derselben Weise wie früher. Dann wurde die zu lösende Substanz in Pastillenform in den anderen Ansatzteil S (Fig. 3) gebracht und dieser möglichst rasch mit dem jetzt

noch am Apparat befindlichen Ansatzteil ausgewechselt. Nun konnte ich bequem eine kleine Portion Anhydrid hineindestillieren und dieses dann mit warmem Wasser zum Sieden erhitzen. Der abgenommene Ansatzteil wurde inzwischen gereinigt, sorgfältig getrocknet und mit anderer Substanz zum



Figur 3.

Lösen versehen. Nach Beendigung des vorhergehenden Versuchs wurde er wieder ausgewechselt und es konnte eine neue Portion Schwefelsäureanhydrid hineindestilliert werden. Die Lösungsversuche konnten so ziemlich rasch und ohne Störung durch den die Atmungsorgane stark reizenden Rauch vorgenommen werden.

Was die zu lösenden Substanzen anbelangt, so interessierten uns zunächst die Anhydride einiger anorganischen Säuren.

Von organischen Körpern wurde zunächst das Sulfobenzid $(C_6H_5) \cdot SO_2$ als besonders beständig noch in Betracht gezogen, wegen seiner Darstellung vermittelst konzentrierter Nordhäuser Schwefelsäure. Ich lasse die einzelnen Lösungsversuche der Reihe nach folgen:

1. Sulfobenzid: In etwa 6 ccm Schwefelsäureanhydrid löste ich nacheinander 3 Pastillen von 0,05 g auf. Die Lösung ging fast augenblicklich vor sich, wobei die Flüssigkeit schwach braungelb gefärbt wurde.

2. Molybdänsäureanhydrid wurde von Schwefelsäureanhydrid nicht angegriffen.

3. Arsenigsäureanhydrid: Bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich. Beim Erhitzen auf 45—50° trat nach $^3/_4$ bis 1 Stunde Lösung ein. Nach dem Erkalten schied sich fast alles in Kristallen wieder aus.

4. Wolframsäureanhydrid: unlöslich.

5. Chromsäureanhydrid: Von der eingeworfenen Pastille löste sich ein geringer Teil mit schwach grüngelber Farbe auf. Der Rest blieb trotz längeren Erhitzens unverändert.

6. Schwefel: Schwefel in Form von Sulfur praecipitatum löste sich nicht. Die Pastille überzog sich sehr rasch mit einer Schicht von blauem S_2O_3, die dann nicht weiter angegriffen wurde.[1]) Nur eine ganz schwache Blaufärbung der Lösung trat ein, die wahrscheinlich durch geringe Beimengung von Hydrat verursacht wurde. Beim Öffnen des Rohrs nach diesem Versuch beobachtete ich reichliche Entwicklung von SO_2.

7. Selen: Selen verhielt sich wie Schwefel, nur daß die eintretende Umfärbung durch Bildung von $SeSO_3$[2]) grün ausfiel. Auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure bildete sich eine grün gefärbte Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser einen feinen roten Niederschlag von amorphem Selen gab.

8. Tellur: Tellur verhielt sich in allem wie Schwefel und Selen. Es entstand rotes unlösliches $TeSO_3$, das sich in Schwefelsäure mit blutroter Farbe löste.[3])

[1]) Pogg. Ann. **156**, 531 (1875).
[2]) R. Weber, l. c. Journ. f. prakt. Chem. **25**, 225 (1882).
[3]) Ebenda; **25**, 218 (1882).

9. Roter Phosphor: reagierte mit Schwefelsäureanhydrid in keiner Weise.

10. Jod: Sowohl das kristallisierte, wie das pulverisierte Jod ging mit dem Schwefelsäureanhydrid in gleicher Weise eine Verbindung ein, die sich aber nicht darin löste, sondern eine dicke zähflüssige Masse bildete, die am Boden haften blieb. Nur ein kleiner Teil ging mit grünlich-blauer Farbe in Lösung. Bei Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure trat Braunfärbung ein. Eigentümlich war noch die Erscheinung, daß die jodhaltige Lösung im Wasserbad nicht mehr zum Sieden zu bringen war.[1])

11. Antimontrioxyd: Trotz längeren Siedens wurde Antimontrioxyd nicht angegriffen.

Der Siedeapparat.

Um mit Schwefelsäureanhydrid ebullioskopische Bestimmungen vornehmen zu können, konstruierte ich den S. 11 abgebildeten Apparat. (Fig. 3). Der Siedeapparat ist unterhalb des Pastilleneinwurfs in derselben Weise wie das Knierohr (Fig. 3) in zwei Teile getrennt, die vermittelst eines Glasschliffs aufeinander passen. Die beiden Ansatzteile des Knierohrs und des Siedeapparats sind so geschliffen, daß sie beliebig ausgewechselt werden können. Der Kühler, der Verschluß des Pastilleneinwurfs, der Thermometereinsatz und das Phosphorpentoxydrohr sind ebenfalls durch Glasschliffe befestigt.

Der Unterschied dieses Siedeapparats von anderen besteht in der Hauptsache darin, daß durchgängig Glasschliffe zu den Verschlüssen verwendet worden sind, weil das Schwefelsäureanhydrid Kork, sowie fast alle anderen organischen Substanzen augenblicklich zerstört. Ferner ist es sehr wesentlich, daß der untere Teil abnehmbar ist und zugleich an ein Knierohr paßt. Hierdurch ist die Möglichkeit gegeben, unter völligem Luft- und damit auch Feuchtigkeitsabschluß das Schwefelsäureanhydrid über Phosphorpentoxyd vom Hydrat zu

[1]) R. Weber, l. c. Journ. f. prakt. Chem. **25**, 224 (1882).

reinigen, dann in das Ansatzrohr überzudestillieren und letzteres dann an den zum Gebrauch fertigen Apparat anzusetzen, wobei die Berührung mit der atmosphärischen Luft auf ein Minimum beschränkt wird. Am Kühlrohr selbst ist an Stelle des üblichen Chlorcalciumrohres ein Phosphorpentoxydrohr (auch durch einen Schliff) angesetzt, um das Sieden unter Atmosphärendruck zu ermöglichen und doch die Luftfeuchtigkeit möglichst auszuschließen. Um das Ansatzrohr mit dem Schwefelsäureanhydrid wird beim Sieden noch ein Dampfmantel von bekannter Form[1]) gelegt, in dem eine Flüssigkeit vom gleichen Siedepunkt wie Schwefelsäureanhydrid siedet (in diesem Falle Schwefelkohlenstoff). Die Heizung des Schwefelsäureanhydrids geschieht vermittelst Gleichstroms elektrisch. (Beckmann, ibid.)

Siedeversuche.

Bei den ersten Versuchen mit dem soeben beschriebenen Apparat zeigte sich, daß er unseren Erwartungen in jeder Beziehung entsprach. Das vorher so schwer zu behandelnde Schwefelsäureanhydrid sott, nachdem es sich einmal im Siedeapparat befand, ohne Rauchentwickelung, wie Wasser. Ich lasse nun die einzelnen Siedeversuche folgen.

1. Sulfobenzid. Mol. $= (C_6H_5)_2SO_2 = 218$.

Aus dem Verlauf des vorangegangenen qualitativen Lösungsversuchs glaubte ich mit Bestimmtheit darauf schließen zu können, daß das Sulfobenzid in Schwefelsäureanhydrid löslich sei. Es zeigte sich jetzt aber, daß trotz der scheinbaren sehr leichten Löslichkeit keine Erhöhung des Siedepunkts eintrat. Abgesehen von einer geringfügigen vorübergehenden Erhöhung, die wahrscheinlich durch Überhitzung verursacht war, blieb die Temperatur während des über eine Stunde dauernden Versuchs konstant. Wahrscheinlich war eine neue flüssige Verbindung entstanden, die sich in dem Schwefelsäureanhydrid nicht löste. Eine Abscheidung hatte ich beim Sieden

[1]) E. Beckmann, Ztschr. f. physik. Chem. **63**, 187 (1908).

nicht beobachten können. Am anderen Tage war das erstarrte Schwefelsäureanhydrid von weißer Farbe, untermengt von braungefärbten Streifen ungelöster Substanz.

2. Kampfer: Mol. $= C_{10}H_{16}O = 152$.

Beim Zusatz einer Kampfertablette trat augenblicklich unter heftigem Aufschäumen Verkohlung ein.

3. Sulfonal: Mol. $= (CH_3)_2 \cdot C \cdot (SO_2 \cdot C_2H_5)_2 = 228$.

Das Sulfonal löste sich in Schwefelsäureanhydrid ganz außerordentlich leicht auf. Die Lösung war schwach gelb gefärbt, was wahrscheinlich auf die Anwesenheit anderer organischer Beimengungen, Staub usw. zurückzuführen ist.

In sämtlichen nun folgenden Tabellen sind die Konstanten so berechnet worden, daß die Pastillen der eingeworfenen Substanz entweder von der ersten oder zweiten an zusammengezogen sind, sodaß für Nr. 1 einer Serie Pastille 1, für Nr. 2 Pastille 1 + 2, für Nr. 3 Pastille 1 + 2 + 3 u. s. f. als gelöste Substanz gilt. Die hieraus berechneten Konstanten stehen unter der Rubrik K I. Ist der erste Versuch nicht mit in die Serie einbezogen, so erhält er stets die Nummer 0. Außerdem habe ich die Konstanten noch aus jeder einzelnen Pastille mit dazu gehöriger Einzelerhöhung für sich berechnet. Die hieraus resultierenden Konstanten stehen unter der Rubrik K II.

Die einzelnen Werte für Sulfonal waren folgende:

Nr.	SO_3	Sulfonal	Erhöhung	K I	K II
1	20,7	0,1742	0,055	14,90	14,90
2	20,7	0,3860	0,100	12,22	10,04
3	20,7	0,7046	0,200	13,41	14,83
4	20,7	1,1434	0,360	15,22	17,23
1	32,7	0,2716	0,043	11,80	11,80
2	32,7	0,5900	0,098	12,40	12,90
3	32,7	0,9404	0,178	13,95	17,04
4	32,7	1,3334	0,273	15,26	17,09

Nach Beendigung der ersten Versuchsserie löste ich alles zusammen in konzentrierter Schwefelsäure. Es entstand dabei ein eigenartiger, an Senföl erinnernder Geruch. Nach zweitägigem Stehen waren aus dieser Lösung zahlreiche sehr gut ausgebildete Kristalle ausgeschieden, die denselben Schmelzpunkt wie Sulfonal hatten und auch beim Glühen mit Kohle Merkaptangeruch zeigten. Hieraus konnte ich schließen, daß das Sulfonal sich in der Hauptsache nicht zersetzt hatte.

4. Trional: Mol. = $CH_3 \diagdown \diagup SO_2C_2H_5$ / $CH_3 \diagup \diagdown SO_2CH_3$ C = 214.

Das Trional löste sich ebenso leicht wie Sulfonal unter schwacher Gelbfärbung und ergab auch fast dieselben Werte:

Nr.	SO_3	Trional	Erhöhung	K I	K II
0	25,7	0,2088	0,045	12,40	12,40
1	25,7	0,2304	0,055	13,74	13,74
2	25,7	0,4904	0,110	12,19	11,65
3	25,7	0,7930	0,185	13,74	13,64
4	25,7	1,1574	0,280	13,93	14,35
0	38,0	0,1770	0,020	10,40	10,40
1	38,0	0,1786	0,022	11,33	11,33
2	38,0	0,3930	0,052	12,17	11,40
3	38,0	0,6868	0,097	12,99	12,47
4	38,0	0,9898	0,123	12,27	9,40

5. Sulfanilsäure: Mol. = C_6H_4 (NH_2 1., SO_3H 4.) = 173.

Die Versuche mit dieser Substanz unterschieden sich von den vorhergehenden durch das gänzlich andere Verhalten der gelösten Substanz. Während Sulfonal und Trional nach dem Einwerfen in das Schwefelsäureanhydrid fast augenblicklich in Lösung gingen, dauerte die Auflösung einer kleinen Pastille reichlich $^1/_2$ Stunde. Betrug das Gewicht der Pastille 0,1 bis 0,15 g, so dauerte es noch länger. Da ich nun darauf angewiesen

war, während der Dauer eines Versuchs immer unter konstantem Luftdruck zu arbeiten, so wurde die Ausführung hierdurch sehr erschwert. Der zweite der hier angeführten Versuche nahm z. B. eine Dauer von $3^1/_2$ Stunden in Anspruch. Eine große Zahl von Versuchen wurden verworfen, weil sich der Luftdruck während der Versuche zu sehr geändert hatte. Die Höhe der Konstante, die das doppelte der mit Sulfonal und Trional gefundenen beträgt, ist wahrscheinlich durch Aufspaltung zu erklären, so daß nur das halbe Molekül herauskommt.

Nr.	SO_3	Sulfanilsäure	Erhöhung	K I	K II
0	22,7	0,1305	0,069	20,78	20,78
1	22,7	0,1244	0,076	24,01	24,01
2	22,7	0,2854	0,193	26,57	28,56

6. Saccharin: Mol. $= C_6H_4 \begin{matrix} SO_2 \\ CO \end{matrix} NH = 183.$

Bei diesen Versuchen trat keine Siedepunktserhöhung ein, sondern nach Auflösung der Pastillen begann die gesamte Flüssigkeit sich zu trüben und eine bräunliche Färbung anzunehmen, die immer deutlicher wurde. Nach dem Aufhören des Siedens sank eine im Schwefelsäureanhydrid unlösliche Schicht zu Boden, die auch am anderen Tage im Gegensatz zu dem Schwefelsäureanhydrid immer noch teilweise flüssig war, teils in langen Kristallnadeln sich abgeschieden hatte. In konzentrierter Schwefelsäure löste sich alles zusammen auf und es konnte weder durch Wasser noch durch Natronlauge etwas abgeschieden werden. Nach dem Ausschütteln der Lösung mit Äther und Abdestillieren desselben ging zwischen 70 und 80° ein weißer Dampf über, der sich im Kühler nicht kondensierte und karamelähnlichen Geruch aufwies.

7. Anthrachinon: Mol. $= C_{14}H_8O_2 = 208.$

Der Versuch mit dieser Substanz verlief zwar negativ, aber sehr interessant. Ich löste 0,2119 g in 21 g Schwefel-

säureanhydrid. Die Flüssigkeit färbte sich sofort dunkelrot bis schwarz unter Abscheidung ölartiger Tropfen, die an der Glaswand hafteten. Das Thermometer zeigte zuerst ein Ansteigen von 1,16 auf 1,29, dann sank die Temperatur wieder und stellte sich bei 1,21 ein. Nach Einwurf dreier weiterer Pastillen trat keine weitere Veränderung ein. Nach Verlauf von 10 Minuten sank dann rasch die Temperatur auf 0,96, ohne daß der Luftdruck sich während des Versuchs geändert hätte. Wahrscheinlich war zuerst eine Lösung, gleich darauf aber Zersetzung eingetreten. Die Konstante für die erste Erhöhung betrug 17,13.

8. Anthracen: Mol. $= C_{14}H_{10} = 178$.

Versuch ergebnislos, weil sofort Verkohlen eintrat.

9. Arsenigsäureanhydrid: Mol. $= As_4O_6 = 396$.

Wie schon die Vorversuche erwiesen hatten, löste sich das Arsenigsäureanhydrid, aber nur in sehr geringem Maße. Es stellten sich der Ausführung dieser Versuche ähnliche Schwierigkeiten in den Weg wie bei der Sulfanilsäure, denn die Lösung des Arsenigsäureanhydrids ging ebenfalls außerordentlich langsam vor sich. Was die Molekulargröße des Arsenigsäureanhydrids betrifft, so glaubten wir Grund zu der Annahme zu haben, daß dieselbe der Formel As_4O_6 entspricht und stellten diese unseren Berechnungen der Konstante zu Grunde. Die Erhöhungen fielen immer auffallend niedrig aus. Mehrere Versuche (ca. 15) wurden infolge Änderung des Luftdrucks ausgeschieden, und auch die Versuche, bei denen eine solche Änderung nicht störend eingewirkt hatte, zeitigten sehr verschiedene Resultate.

Außer beim letzten Versuch löste ich nur jedesmal eine Pastille. Um aber eine möglichst genaue Einstellung zu erzielen, warf ich jedesmal vorher eine ganz kleine Pastille ein, die nicht in Rechnung gezogen wurde. Nachstehend folgen die Zahlen der einzelnen Versuche:

	Nr	SO_3	As_4O_6	Erhöhung	K I	K II
I		35,2	0,3064	0,027	12,29	—
II		28,0	0,4170	0,030	7,98	—
III		34,7	0,4310	0,060	19,13	—
IV		42,2	0,4100	0,045	18,34	—
V		43,5	0,3918	0,063	26,87	—
VI	1	41,6	0,2840	0,033	19,14	
	2	41,6	0,4712	0,049	17,13	14,08

Die Erhöhungen bewegen sich im Durchschnitt zwischen 0,03° und 0,05°. Da eine Druckänderung von 1 mm eine Temperaturschwankung von etwa 0,04° bedingt, so muß schon eine relativ geringe Druckänderung das Resultat unbrauchbar machen. Nur so sind die großen Abweichungen zu erklären. Schaltet man die Versuche II und V aus, so sieht man, daß der Wert für die Konstante um die Hälfte größer ist, als der mit Sulfonal und Trional gefundene. Dies läßt die Annahme zu, daß das Arsenigsäureanhydrid teils als As_2O_3, teils als As_4O_6 in der Lösung vorhanden ist. Jedenfalls sind aber die Versuchsbedingungen in diesem Fall derartig ungünstige, daß man eine bestimmte Schlußfolgerung aus diesen Versuchen nicht ziehen kann.

10. Aluminiumchlorid: Mol. $= Al_2Cl_3 = 102{,}2$.

Dieses Salz zersetzte sich in Schwefelsäureanhydrid. Es entstand ein flockiger weißlich-grauer Niederschlag. Zuerst trat eine beträchtliche Erhöhung ein, die dann auf etwa ein Drittel zurückging. Es ist wohl nicht unmöglich, daß hier nach der Gleichung $2Al \cdot Cl_3 + 3SO_3 = Al_2O_3 + 3SO_2Cl_2$ Aluminiumoxyd und Sulfurylchlorid gebildet werden.

Bei der Destillation des Schwefelsäureanhydrids in den Ansatzteil des Siedeapparates trat sehr oft, wenn die Außentemperatur 70° überstieg, eine Dehnung der zusammenhaltenden Federn und damit ein explosionsartiges Ausströmen des SO_3-Dampfes ein. Hierbei gingen stets große Mengen von Schwefelsäureanhydrid verloren, deren Herstellung geraume Zeit er-

forderte. Um diesem Übelstand aus dem Wege zu gehen, füllte ich das frisch rektifizierte flüssige Schwefelsäureanhydrid in einen kugelförmigen starkwandigen Kolben mit langem dünnen Ansatzrohr, das ich dann sofort zuschmolz und dauernd in Wasser von + 30 bis 50° aufbewahrte. Die Temperatur dieses Wassers erzielte ich mit Hilfe einer elektrischen Heizplatte, die ich auf diese Temperatur einstellen konnte. Das Schwefelsäureanhydrid pflegt selbst bei geringer Verunreinigung mit H_2O nicht in die asbestartige Modifikation überzugehen, wenn man das Erkalten unterhalb + 27° vermeidet. Zu Siedeversuchen wurde dann das Anhydrid aus diesem Kolben in das Siederohr umgegossen und der Kolben jedesmal gleich wieder zugeschmolzen. Diese Methode bewährte sich ganz vorzüglich, sodaß ich die Versuche ohne jede Schwierigkeit vornehmen konnte.

Zur Darstellung von SO_3 verwendete ich jetzt auch mehrfach das im Handel erhältliche Präparat, das in kleinen Glasbomben zu 100 g eingeschmolzen ist und zwar als asbestartige Modifikation. Ich erhitzte dieselben auf dem Sandbad auf ca. 150°. Das SO_3 verflüssigte sich dabei vollständig; wenn sich dann die Bombe auf etwa 25° abgekühlt hatte, sprengte ich die Spitze ab und füllte das SO_3 in Knierohre, in denen es wie früher über P_2O_5 gereinigt wurde. Zum Schutz gegen Explosionen, die sich mehrfach ereigneten, stülpte ich einen schweren eisernen Topf über das SO_3-Gefäß.

11. Arsentrisulfid: Mol. = As_2S_3 = 246,2.

Unlöslich. Der Versuch verlief ganz resultatlos. Es zeigte sich weder eine Temperaturerhöhung noch Zersetzung.

12. Selentetrachlorid: ist ebenso unlöslich.

13. Phosphorpentoxyd: Mol. = P_2O_5 = 142.

Auch hier zeigte sich nicht die geringste Temperaturerhöhung. Wohl aber setzte sich an der Wandung eine weißgelbe Masse ab, die von Weber[1]) beobachtete Verbindung von SO_3 mit P_2O_5. Diese Verbindung ist nicht flüchtig und

[1]) Berl. Ber. **20**, 86 (1887).

zersetzt sich bei ca. 35°. Deshalb kann das Schwefelsäureanhydrid auch in der angegebenen Weise über P_2O_5 rektifiziert werden.

14. Chromsäureanhydrid: Mol. = CrO_3 = 100,12.

Zu diesem Versuche benützte ich das reinste kristallisierte Anhydrid. Die Pastille blieb in dem Schwefelsäureanhydrid völlig unverändert. Die Flüssigkeit wurde schwach gelb gefärbt, wahrscheinlich wie beim Jod durch Spuren von Hydrat, die sowohl im Schwefelsäureanhydrid als auch im Chromsäureanhydrid sich befinden konnten. Temperaturerhöhung trat trotz stundenlangen Siedens nicht ein.

15. Diäthylsulfon: Mol. = $(C_2H_5)_2SO_2$ = 122.

Nach Einwurf der Pastille entstand eine Trübung. Das Thermometer zeigte eine Erhöhung von 0,10° und fiel dann wieder auf den alten Stand zurück. Mehrere noch eingeworfene Pastillen ergaben dasselbe Resultat. Nach Aufhören des Siedens schwamm auf der Oberfläche eine braune ölige Schicht.

16. Bromnatrium: Mol. = NaBr = 103.

Nach Einwurf der Pastille, die rasch in Lösung ging, trat sofort Zersetzung, verbunden mit heftiger Bromentwicklung, ein.

17. Metallisches Natrium:

Da ich nach dem Verlauf des vorhergehenden Versuchs glaubte, das Natrium müsse nach dem Ausscheiden des Broms mit dem Schwefelsäureanhydrid eine Verbindung eingegangen sein, vielleicht $Na_2S_2O_7$, ließ ich einen Versuch mit metallischem Natrium folgen, in der Hoffnung, dieselbe Verbindung entstehen zu sehen. Wider Erwarten trat keinerlei heftige Reaktion noch Temperaturerhöhung ein. Das Natrium überzog sich mit einer weißen Kruste (möglicherweise Na_2O unter Reduktion des SO_3 zu SO_2) und blieb dann trotz stundenlangen Siedens unverändert.

18. Schwefelsäuremonohydrat: Mol. = H_2SO_4 = 98,08.

Während sämtliche bisher unternommenen Versuche mit festen Körpern gemacht wurden, hatte ich es hier mit einer

Flüssigkeit zu tun. Ich änderte deshalb für diese den Siedeapparat ein wenig um. An dem Einfüllstutzen für die Pastillen brachte ich an Stelle des einen eingeschliffenen Glasstopfens einen Doppelschliff an. Der eine Schliff war ein Glasstopfen wie bisher, der andere ein Glockenschliff, durch den das Rohr einer kleinen Bürette von 10 cm Länge, in mm eingeteilt, führte. Die Zeichnung (Fig. 3) veranschaulicht die neue Einrichtung.

Das Füllen der Bürette wurde durch Aufsaugen bewerkstelligt und die Ablesungen wurden stets so vorgenommen, daß die Bürette unterhalb der Skala bis zum Ende völlig gefüllt war.

1. Versuch.

Die Angaben der ersten Tabelle geben die Ablesungszahlen für das Monohydrat in Dezimetern und die Temperaturgrade in ganzen Graden an.

	Monohydrat	Siedepunkt	Erhöhung
	0,585	1,125	—
1	0,695	1,220	0,095
2	0,800	1,290	0,070
3	0,900	1,350	0,060
4	1,000	1,400	0,050
	0,450	neue Füllung	
5	0,550	1,450	0,050
6	0,750	1,522	0,072
7	1,000	1,612	0,090
	0,500	neue Füllung	
8	0,750	1,695	0,083
9	1,000	1,760	0,065

Die nun folgende Tabelle gibt wie bei den früheren Versuchen die gelöste Substanz in Grammen an. Der erste Versuch ist stets mit in die Gesamtberechnung einbezogen.

Nr.	SO_3	H_2SO_4	Erhöhung	K I	K II
1	31,1	0,201	0,095	14,42	14,42
2	31,1	0,392	0,165	13,13	11,18
3	31,1	0,575	0,225	11,95	13,33
4	31,1	0,758	0,275	11,06	8,34
5	31,1	0,940	0,325	10,54	7,94
6	31,1	1,306	0,395	9,27	5,83
7	31,1	1,762	0,487	8,42	6,16
8	31,1	2,218	0,575	7,90	5,90
9	31,1	2,674	0,636	7,24	4,08

2. Versuch.

	Monohydrat	Siedepunkt	Erhöhung
	0,500	1,135	—
1	0,665	1,272	0,137
2	0,800	1,365	0,093
3	1,000	1,465	0,100
	0,500	neue Füllung	
4	0,750	1,568	0,103
5	1,000	1,670	0,102
	0,500	neue Füllung	
6	1,000	1,875	0,205
	0,050	neue Füllung	
7	0,500	2,110	0,235
8	1,000	2,435	0,225

Nr.	SO_3	H_2SO_4	Erhöhung	K I	K II
1	26,7	0,301	0,137	11,91	11,91
2	26,7	0,547	0,230	11,00	9,90
3	26,7	0,912	0,330	9,47	7,18
4	26,7	1,369	0,434	8,30	5,96
5	26,7	1,825	0,535	7,67	5,81
6	26,7	2,737	0,740	7,07	4,90
7	26,7	3,559	0,975	7,17	7,49
8	26,7	4,471	1,200	7,02	6,46

3. Versuch.

	Monohydrat in dcm	Siedepunkt	Erhöhung
		0,855	
1	0,500	1,168	0,313
2	0,500	1,345	0,177
3	0,500	1,500	0,155
4	0,500	1,680	0,180
5	0,500	1,898	0,218
6	0,500	2,175	0,277
7	0,500	2,530	0,365
8	0,500	2,925	0,395

Nr.	SO_3	H_2SO_4	Erhöhung	K I	K II
1	33,0	0,9124	0,313	11,10	11,10
2	33,0	1,8246	0,490	8,68	6,39
3	33,0	2,7372	0,645	7,62	5,51
4	33,0	3,6496	0,825	7,31	6,39
5	33,0	4,5620	1,043	7,39	7,68
6	33,0	5,4744	1,320	7,80	9,83
7	33,0	6,3868	1,685	8,53	12,95
8	33,0	7,2992	2,080	9,22	14,02

In der nun folgenden Tabelle sind die 3 Versuche noch einmal unter Bezugnahme auf den Prozentgehalt der Lösungen an Wasser und an Schwefelsäuremonohydrat verglichen. Die zu einer Versuchsreihe gehörigen Werte stehen untereinander.

Nr.	% H_2O in $H_2SO_4 + SO_3$	% H_2SO_4 in $H_2SO_4 + SO_3$	Erhöhung	I	II	III
1	0,12	0,65	0,095	14,42		
2	0,20	1,13	0,137		11,91	
3	0,23	1,26	0,165	13,13		
4	0,33	1,85	0,225	11,95		
5	0,37	2,05	0,230		11,00	
6	0,44	2,44	0,275	11,06		
7	0,50	2,77	0,313			11,10

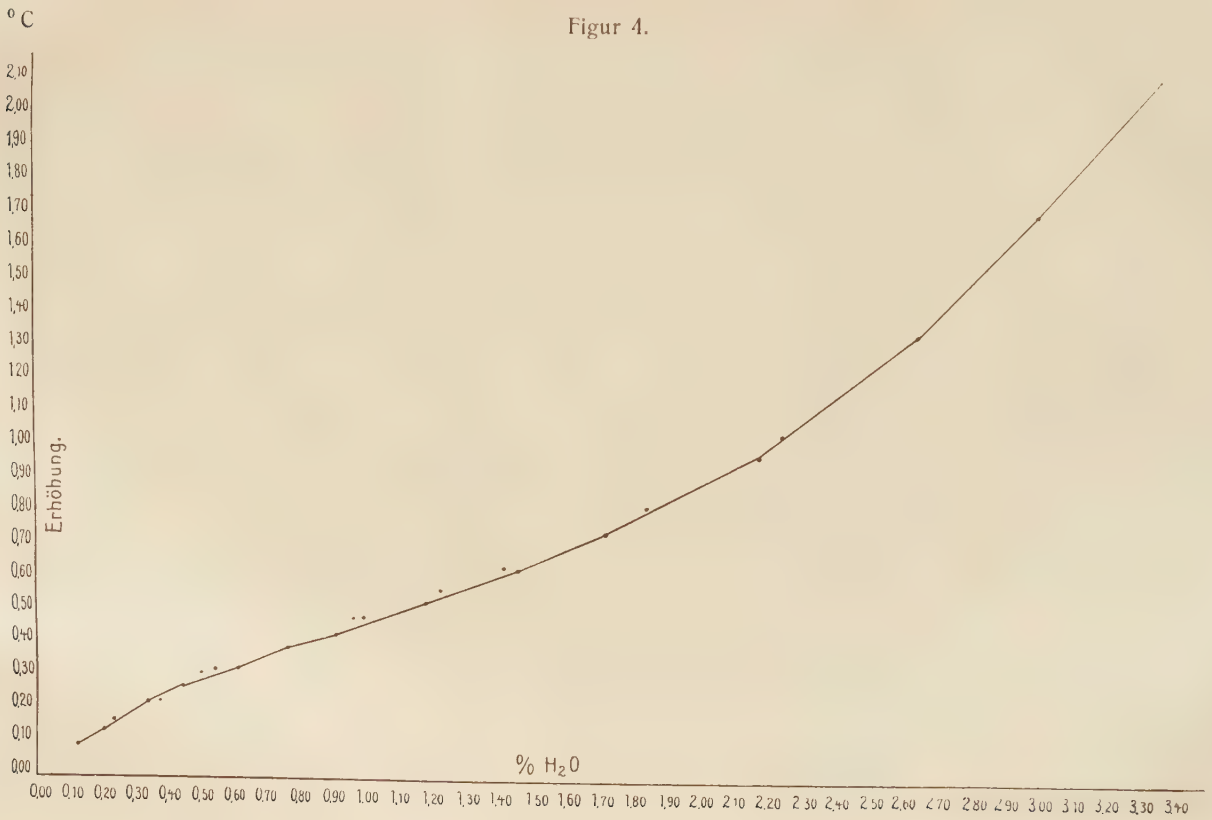
Nr.	% H_2O in $H_2SO_4 + SO_3$	% H_2SO_4 in $H_2SO_4 + SO_3$	Erhöhung	I	II	III
8	0,54	3,02	0,325	10,54		
9	0,61	3,42	0,330		9,47	
10	0,76	4,20	0,395	9,27		
11	0,91	5,22	0,434		8,30	
12	0,96	5,54	0,490			8,68
13	0,99	5,67	0,487	8,42		
14	1,18	6,84	0,535		7,67	
15	1,22	7,13	0,575	7,90		
16	1,41	8,30	0,645			7,62
17	1,46	8,60	0,636	7,24		
18	1,71	10,25	0,740		7,07	
19	1,83	11,05	0,825			7,31
20	2,16	13,33	0,975		7,17	
21	2,23	13,82	1,043			7,39
22	2,62	16,60	1,320			7,80
23	2,62	16,65	1,200		7,02	
24	2,98	19,36	1,685			8,53
25	3,33	22,13	2,080			9,22

Auch die scheinbar sehr großen Sprünge im letzten Versuch fugen sich hier ganz richtig ein. Die Konstante sinkt mit Zunahme der Konzentration bis 16,65 % auf 7,02, um sodann anscheinend wieder etwas anzusteigen. Die beigefügte Kurve Fig. 4 zeigt die Erhöhung in ihrer Abhängigkeit vom Wassergehalt.

Kurze Zusammenstellung.

Die Versuche mit Schwefelsäureanhydrid ergaben, daß die Siedekonstante, aus den Versuchen mit Sulfonal und Trional berechnet, die Größe 13 hat. Im reinen Zustande zeigte es sich als eine Flüssigkeit, in der die meisten anorganischen Körper nicht löslich waren, während organische

Figur 4.


° C
Erhöhung.
% H_2O
2,10
2,00
1,90
1,80
1,70
1,60
1,50
1,40
1,30
1,20
1,10
1,00
0,90
0,80
0,70
0,60
0,50
0,40
0,30
0,20
0,10
0,00
0,00 0,10 0,20 0,30 0,40 0,50 0,60 0,70 0,80 0,90 1,00 1,10 1,20 1,30 1,40 1,50 1,60 1,70 1,80 1,90 2,00 2,10 2,20 2,30 2,40 2,50 2,60 2,70 2,80 2,90 3,00 3,10 3,20 3,30 3,40

Verbindungen entweder verkohlt oder zu unlöslichen Verbindungen zersetzt wurden. Von den von mir versuchten organischen Substanzen zeigten sich nur Sulfonal und Trional als geeignet. Sulfanilsäure war zwar löslich, aber die Lösung erfolgte, wie auch bei Arsenigsäureanhydrid, so träge, daß man die Versuche mit diesen beiden Substanzen nicht als zuverlässig ansprechen kann.

II. Molekulargewichtsbestimmungen in Sulfurylchlorid (SO_2Cl_2) und Chromylchlorid (CrO_2Cl_2).

Sulfurylchlorid.

Das Arbeiten mit dieser Substanz machte bei weitem nicht soviel Schwierigkeiten, wie das mit Schwefelsäureanhydrid, da hier Polymerisationen durch Berührung mit der Luftfeuchtigkeit nicht eintraten. Ich verwendete das reine Kahlbaumsche Präparat, das bei $69^1/_2$—70^0 sott. Es lösten sich von den zu Versuchen verwendeten Substanzen in Sulfurylchlorid Sulfonal, Trional, Kampfer, Jod und Aluminiumchlorid. Unlöslich waren Arsenigsäureanhydrid, Chromsäureanhydrid, Borsäureanhydrid, Wolframsäureanhydrid, Antimontrioxyd und Antimonpentoxyd. Auch Eisenchlorid ging nicht in Lösung. Von der Verwendung weiterer organischer Substanzen, deren sich sicher noch eine ganze Anzahl gelöst hätten, sahen wir ab. Ich lasse die einzelnen Versuche der Reihe nach mit ihren Resultaten folgen. Zum Sieden benützte ich denselben Apparat, wie bei Schwefelsäureanhydrid.

1. Sulfonal: Mol. $= (CH_3)_2C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 = 228$.

Nr.	SO_2Cl_2	Sulfonal	Erhöhung	K I	K II
0	30,8	0,1900	0,158	57,07	57,07
1	30,8	0,2244	0,137	42,78	42,78
2	30,8	0,4260	0,277	45,66	48,82
3	30,8	0,6402	0,417	45,74	45,95
4	30,8	0,8064	0,527	45,89	46,53

Nr.	SO_2Cl_2	Sulfonal	Erhöhung	K I	K II
0	32,3	0,2564	0,160		
1	32,3	0,3914	0,245	46,10	46,10
2	32,3	0,8184	0,505	45,44	44,89
3	32,3	1,2890	0,775	44,28	42,30
4	32,3	1,8008	1,070	43,76	42,50

Das Sulfonal löste sich sehr leicht und völlig farblos auf. Das arithmetische Mittel aus diesen Konstanten ergibt die Zahl 44,97, sodaß man als Konstante nach diesem Versuch 45 annehmen kann.

2. Trional: Mol. = $\frac{CH_3}{CH_3}\!>\!C\!<\!\frac{SO_2C_2H_5}{SO_2CH_3}$ = 214.

Nr.	SO_2Cl_2	Trional	Erhöhung	K I	K II
0	30,8	0,1180	0,070	44,22	44,22
1	30,8	0,3180	0,213	49,92	49,92
2	30,8	0,6212	0,417	50,02	44,01
3	30,8	0,9592	0,620	48,18	39,35
4	30,8	1,4252	0,915	47,87	41,48

Lösung farblos; geht sehr leicht vor sich.

3. Chromsäureanhydrid: Mol. = CrO_3 = 100,12.

Nach Einwurf der Substanz sank die Quecksilbersäule von 2,97 auf 2,59 und stieg dann wieder auf 2,94. Die Flüssigkeit färbte sich schwach grüngelb und trübte sich ein wenig. Eine weitere Veränderung trat trotz längeren Siedens nicht ein. Chromsäureanhydrid ist demnach in Sulfurylchlorid nicht löslich.

4. Kampfer: Mol. = $C_{10}H_{16}O$ = 152.

Nr.	SO_2Cl_2	Kampfer	Erhöhung	K I	K II
0	38,7	0,1810	0,155	—	—
1	38,7	0,2230	0,165	43,53	43,53
2	38,7	0,4562	0,335	43,20	42,92
3	38,7	0,6868	0,495	42,40	40,94
4	38,7	1,0898	0,805	43,45	46,34
5	38,7	1,4808	1,095	43,50	43,67

Kampfer löst sich wie Sulfonal und Trional sehr leicht. Die Konstanten entsprechen denen des Sulfonalversuchs.

5. Jod: Mol. $= I_2 = 253{,}7$.

Nr.	SO_2Cl_2	Jod	Erhöhung	K I	K II
0	41,6	0,0636	0,010	—	—
1	41,6	0,0980	0,020	10,78	10,78
2	41,6	0,3430	0,098	15,14	16,82
3	41,6	0,8262	0,230	14,71	14,77
4	41,6	1,0783	0,295	14,44	13,62
0	41,0	0,0844	0,005	—	—
1	41,0	0,1260	0,045	18,59	18,59
2	41,0	0,3206	0,100	16,24	14,71
3	41,0	0,6288	0,183	15,15	13,70
4	41,0	0,8967	0,255	14,81	13,99

Das Jod löste sich in Sulfurylchlorid mit prächtiger kirschroter Farbe. Daß bei diesen Versuchen die Konstante sich auf ein Drittel der vorhergehenden berechnet, dürfte z. T. auf einer Verflüchtigung des Jods mit dem Lösungsmittel beruhen.

6. Eisenchlorid: Mol. $= FeCl_3 = 162$.

Da das gewöhnliche Eisenchlorid niemals ganz trocken ist, stellte ich mir dasselbe frisch dar, indem ich Eisenchlorid in ein enges Glasrohr hineinsublimierte. Dieses Glasrohr teilte ich dann in kleine Stückchen, die ich in peinlich getrockneten Wägegläschen im Exsikkator aufhob. Als ich dann dieses trockene und frisch dargestellte Eisenchlorid in das Sulfurylchlorid hineinbrachte, färbte sich wohl die Flüssigkeit schwach grüngelb, eine sichtbare Verminderung des $FeCl_3$ trat aber nicht ein, ebenso wenig wie eine Temperaturerhöhung. Mehrere spätere Versuche zeigtigten dasselbe Resultat. Das Eisenchlorid ist demnach auch im frischbereiteten Zustande in Sulfurylchlorid nicht löslich.

7. Aluminiumchlorid: Mol. = $AlCl_3$ = 133,5.

Ich stellte mir nach Gattermann frisches Aluminiumchlorid dar und erhielt damit die folgenden Resultate:

Nr.	SO_2Cl_2	Al_2Cl_6	Erhöhung	K I	K II
0	41,5	0,2660	0,070	—	—
1	41,5	0,3556	0,220	34,28	34,28
2	41,5	0,7941	0,470	32,79	31,60
3	41,5	1,5121	0,890	32,61	32,41

Die Konstante deutet auf eine teilweise Zusammenlagerung zum Molekül Al_2Cl_6.

Chromylchlorid.

Das Chromylchlorid, eine rotbraune undurchsichtige Flüssigkeit von stechendem Geruch, war hauptsächlich als Lösungsmittel für Chromsäureanhydrid vorgesehen. Diese Substanz löste sich auch sehr leicht darin auf und ergab beim Versuch sehr große Temperaturerhöhungen. Chromochlorid, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Sulfonal und Anthrachinon erwiesen sich als unlöslich, indem sie beim Lösungsversuch keine Temperaturerhöhungen verursachten. Für die Bestimmung des Molekulargewichts des Chromsäureanhydrids benützte ich auch hier wieder mit Erfolg den bereits für Schwefelsäureanhydrid und Sulfurylchlorid angewandten Apparat. Nachstehend folgen die Zahlen für die einzelnen Versuche:

Nr.	CrO_2Cl_2	CrO_3	Erhöhung	K I	K II
0	51,5	0,2330	0,235	51,94	51,94
1	51,5	0,4364	0,455	53,70	53,70
2	51,5	0,7604	0,820	55,53	58,09
3	51,5	1,1230	1,215	55,72	56,17
0	69,0	0,2988	0,250	57,80	57,80
1	69,0	0,4552	0,360	54,64	54,64
2	69,0	0,8914	0,710	55,03	55,43
3	69,0	1,4076	1,090	53,50	50,84
4	69,0	1,7060	1,410	57,10	56,96

Das Chromylchlorid siedet bei 118°. Ich sott deshalb im Dampfmantel Eisessig, der denselben Siedepunkt hat. Beide Versuche zeigen untereinander Übereinstimmung. Das arithmetische Mittel aus den gefundenen Zahlen ergibt für die Konstante die Größe 55.

Die Heizung war sowohl bei den Versuchen mit Sulfurylchlorid, wie bei denen mit Chromylchlorid elektrisch.

Eine kurze Zusammenstellung dieses Teils gibt folgende Resultate: Die Konstante für Sulfurylchlorid ist 45,0. Berechnet man die Konstante mit Hilfe der Formel von Beckmann-Arrhenius: $\frac{0{,}02 \cdot T^2}{W}$, so ergibt sich die Größe 46,7. T bedeutet hier die absolute Temperatur, W die Verdampfungswärme des Sulfurylchlorids für 1 kg.[1]) Unter Zugrundelegung der Formel von Trouton-Schiff ($K = M. T. 0{,}00096$) erhält man den Wert 45,4. Hierdurch werden die Resultate meiner Versuche bestätigt.

Jod löst sich in Sulfurylchlorid mit kirschroter Farbe. Die Werte für das Molekulargewicht sind infolge der Flüchtigkeit des Jods höher, als dem Molekül J_2 entspricht, und liegen etwa bei J_3.

Aluminiumchlorid löst sich, wenn frisch bereitet, als Gemisch von $AlCl_3$ und Al_2Cl_6.

Eisenchlorid löst sich selbst frisch zubereitet nicht.

Die Konstante für Chromylchlorid ist 55. Aus der Trouton-Schiffschen Formel[2]) berechnet sich dieselbe auf 58,2. Durch die Übereinstimmung der beiden Werte aus den Versuchen und aus der Berechnung ergibt sich die Richtigkeit der von mir gefundenen Konstante und die Größe CrO_3 für das Molekül des Chromsäureanhydrids. Setzt man den Wert 55 in die Formel von Beckmann-Arrhenius ein, so ergibt sich für die Verdampfungswärme des Chromylchlorids, die bisher unbekannt war, für 1 kg der Wert 55,6 Kal.

[1]) 52,4 nach den Tabellen von Landolt-Börnstein. III. Aufl. 1905.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **18,** 474 (1895).

III. Siedeversuche mit Schwefelsäurechlorhydrin ($SO_2 \cdot OH \cdot Cl$) und Molekulargewichtsbestimmungen unter vermindertem Luftdruck.

Im Anschluß an die Versuche mit Schwefelsäureanhydrid und Sulfurylchlorid sollten nun noch solche mit Schwefelsäurechlorhydrin vorgenommen werden. Dieser Körper kann wie das Sulfurylchlorid als ein Derivat des Schwefelsäureanhydrids gelten. Bei jenem ist ein Sauerstoffatom durch zwei Chloratome, bei diesem durch ein Chloratom und eine OH-Gruppe ersetzt. Ich benützte bei meinen Versuchen das Kahlbaumsche Präparat und fand bei den ersten qualitativen Lösungsversuchen im Reagensglas (ohne Beckmannthermometer), daß eine große Anzahl anorganischer und organischer Körper sich darin glatt auflöste, allerdings unter manchmal sehr heftiger Reaktion und starker Gasentwicklung. Die Einwirkung auf Chromsäureanhydrid z. B. war explosionsartig, eine Klärung der Flüssigkeit trat aber nicht ein. Selendioxyd, Tellurdioxyd, Antimontrioxyd, Antimonpentoxyd, Arsenigsäureanhydrid, Borsäureanhydrid, Quecksilberchlorid, Sulfonal und Trional wurden mehr oder weniger rasch, zum Teil unter Braunfärbung der Flüssigkeit gelöst. Diese Resultate erzielte ich mit dem gekauften Präparat, ohne dasselbe vorher rektifiziert zu haben. Zeigte schon das Sulfurylchlorid beim Sieden unter gewöhnlichem Druck eine Neigung zur Zersetzung, die sich durch schwache Trübung anzeigte, ohne den Siedepunkt wesentlich zu verändern und die nach kürzerer Zeit wieder verschwand, so mußte ich hier erkennen, daß das Schwefelsäurechlorhydrin sich unter gewöhnlichem Druck überhaupt nicht ohne Zersetzung sieden läßt. Bei Moissan und anderen wird die Siedetemperatur des Schwefelsäurechlorhydrins auf

155—159° angegeben. Es ist ferner auch bekannt, daß es 10° oberhalb seines Siedepunktes in SO_3 und HCl dissoziiert. Als ich nun eine Destillation versuchte, stieg das Thermometer in kurzer Zeit auf 180°, ohne daß auch nur ein Tropfen Flüssigkeit überging, während reichlich Salzsäuredämpfe auftraten. Bei mehrfacher Wiederholung zeigte es dasselbe Verhalten. Versuchte ich das Chlorhydrin im Molekulargewichtsapparat zu sieden, so stieg das Quecksilber erst weit über den erwarteten Siedepunkt hinaus, um dann allmählich immer tiefer zu sinken und in gewissen Zwischenräumen wieder ein wenig aufzusteigen, aber dergestalt, daß das Sinken überwog und zwar sowohl bei elektrischer Heizung als auch bei Außenheizung mit der Flamme, mit und ohne Füllmaterial. Immer entwichen reichlich Salzsäuredämpfe. Ich suchte dieser Dissoziation dadurch zu begegnen, daß ich an dem Siedeapparat seitlich ein Gaseinleitungsrohr anbrachte, durch welches ich getrocknetes HCl-Gas einleitete. Die Temperatur stellte sich nun auf kürzere Zeit manchmal konstant ein, aber die Tendenz zum Sinken blieb trotzdem vorherrschend. Für eine Molekulargewichtsbestimmung blieb das Präparat auf diesem Wege noch immer unbrauchbar. Das Einwerfen von Sulfonalpastillen zeitigte ein ganz erheblich verstärktes Sinken der Temperatur und Entwicklung von SO_2, das ich sowohl durch den Geruch als auch mit Hilfe von Kaliumjodatstärkepapier identifizierte. Es trat hier also keine Lösung, sondern Zersetzung ein.

In der Folge machte ich eine Reihe von Destillationsversuchen unter vermindertem Druck und ging bis auf 2,5 mm herunter. Bei diesen Versuchen benützte ich einen röhrenförmigen Destillierkolben mit elektrischer Heizvorrichtung und Wasserkühlung. Derselbe Apparat ist von Beckmann und Klopfer zur Trennung von Schwefelchloriden durch Destillation unter vermindertem Druck benützt worden.[1])

Beim Beginn eines jeden Destillationsversuches ging erst ein wenig Salzsäuredampf über, dann ein wasserhelles Präparat bei Temperaturen, die zwischen 72 und 59° schwankten.

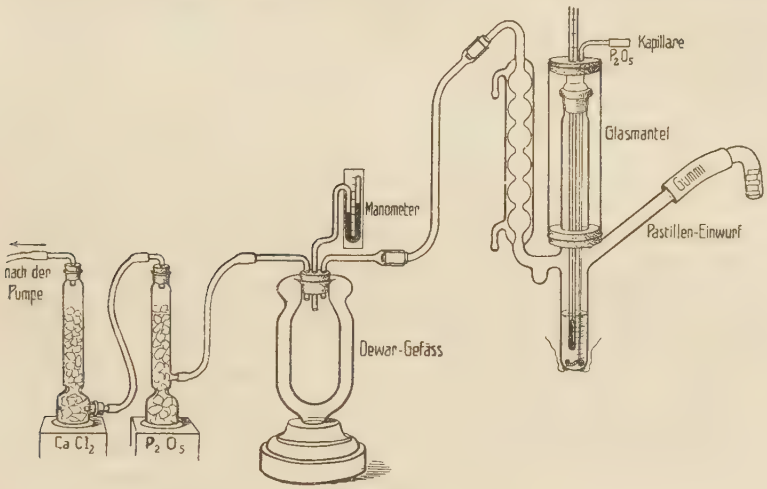
[1]) Ztschr. f. physik. Chem. **63**, 184 (1909).

Genauere Temperaturbeobachtungen mit einem in $^1/_{50}$ Grade eingeteilten Beckmannthermometer zeigten, daß auch jetzt noch Schwankungen in der früher beobachteten Art auftraten, die sich aber nicht mehr in so weiten Grenzen bewegten. Es gelang, zeitweise Einstellungen zu erzielen, die höchstens um $^1{}_{10}$ Grad schwankten. Diese Ungenauigkeiten glaubte ich darauf zurückführen zu können, daß in dem von uns verwendeten Destillierapparat zu große Mengen Flüssigkeit kondensiert wurden, ehe der Dampf das Überleitungsrohr erreichen konnte. Ich konstruierte daher einen neuen Apparat, den ich gleich als ebullioskopischen Apparat einrichtete, in dem die entstehenden Dämpfe nicht abgeleitet wurden, sondern kondensiert wieder zurückflossen. Da ich an demselben später noch Änderungen vornehmen mußte, werde ich auch die Abbildung (Fig. 5) an anderer Stelle bringen. Als erster Übelstand stellte sich heraus, daß der angesetzte Liebigsche Kühler zu klein war und die Dämpfe infolgedessen zum Teil hindurchgerissen wurden, ohne sich zu kondensieren. Dieser Kühler wurde nun abgenommen und an seine Stelle ein Kugelkühler gesetzt, der mit einem Dewarschen Gefäß umgeben war. Der Raum zwischen Kühler und Dewar-Gefäß wurde mit einem Gemenge von Alkohol und fester Kohlensäure gefüllt, wodurch wir eine Temperatur von -75^0 erzielten. Diese Kühlung erwies sich wieder als zu stark, sie zeigte aber, daß auch jetzt noch eine Dissoziation eintrat, denn die Chlorwasserstoffdämpfe gingen auch bei dieser Temperatur durch den Kühler hindurch, während die SO_3-Dämpfe sich in Form der festen Modifikation verdichteten und den Kühler bald verstopften. Als ich die Kühlung mit Eis vornahm, erhielt ich bessere Resultate, aber an genaue Einstellung war auch jetzt noch nicht zu denken. Sehr häufig hörte das Präparat mitten im Sieden auf Blasen zu bilden, das Thermometer stieg dann rasch um $5-10^0$ und schließlich löste sich die Überhitzung in heftigen Sprüngen der Flüssigkeit aus, worauf dann die Temperatur allmählich wieder sank. Durch Füllmaterial, wozu ich Granaten benützte, wurde dieser Übelstand gemildert, aber nicht ganz beseitigt. Es gelang jetzt, auf kurze Zeit einigermaßen konstante Einstellungen zu

erzielen, und ich machte daraufhin einige Lösungsversuche. Sonderbarerweise lösten sich unter vermindertem Druck nun weder Quecksilberchlorid noch Borsäureanhydrid. Arsenigsäureanhydrid löste sich unter Gasentwickelung, verursachte aber statt einer Temperaturerhöhung eine Temperaturerniedrigung. Hierdurch zeigte sich, daß das Schwefelsäurechlorhydrin als Lösungsmittel zu ebullioskopischen Versuchen wenig geeignet ist. Ich muß noch bemerken, daß ich bei den letzten etwas besser gelungenen Siedeversuchen das Dewarsche Kühlgefäß durch einen ca. 50 cm langen Kugelkühler ersetzte, den ich energisch mit kaltem Wasser kühlte.

Nach diesen Versuchen mit Schwefelsäurechlorhydrin hatte ich einige Siedeversuche mit anderen Lösungsmitteln gemacht, um die Bedingungen zu erforschen, unter denen es möglich ist, im Vakuum eine ebullioskopische Bestimmung sicher auszuführen. Wir benutzten dazu Eisessig, Anilin, Toluol und Phenol. Zuerst schienen diese Verbindungen dem Sieden unter vermindertem Druck noch größere Schwierigkeiten zu bereiten als das Schwefelsäurechlorhydrin. Der Eisessig, bei dem ich zuerst die Kohlensäure-Alkoholkühlung verwendete, wurde sofort im Kühler fest. Bei Kühlung mit Eis zeigte sich, daß die Kühltemperatur bei diesen Versuchen eine sehr große Rolle spielt. Schwankungen von 1—2° hatten mindestens ebenso große Temperaturschwankungen im Siedepunkt des Lösungsmittels zur Folge. Dann traten auch hier die schon oben erwähnten Siedeverzüge mit nachträglichen heftigen Sprüngen ein. Das Quecksilber kam nie zur Ruhe, sondern wanderte immer auf der Skala auf und nieder. Um nun die Schwierigkeit der Kühlung zu verringern, verwendete ich ein Lösungsmittel mit höherem Siedepunkt, das Anilin, bei dem kräftige Wasserkühlung genügte, um die Dämpfe zu kondensieren. Vorhergehende Versuche mit Toluol verliefen auch negativ. Ich beschränkte mich deshalb vorläufig auf das Anilin und stellte eine Reihe von Versuchen an, bei denen ich mit und ohne Füllmaterial arbeitete und schließlich auch die bisher angewandte Heizspirale von 0,1 mm Durchmesser durch eine solche von 0,2 mm ersetzte, weil erstere

sehr leicht durchbrannte. Hatte ich bisher mit 1,2—1,5 Ampère geheizt, so brauchte ich bei den nun folgenden Versuchen 3,8—4 Ampère. Auf diese Weise erzielte ich allmählich eine Verbesserung des Siedens. Das Haupthindernis für eine konstante Temperatureinstellung bestand darin, daß, selbst wenn ich mit Füllmaterial arbeitete, durch das Evakuieren alle Luft aus der Flüssigkeit gesogen wurde und so die Siedeverzüge und die damit verbundenen Überhitzungen entstanden. Um auch dieses Hindernis noch zu beseitigen, brachte ich in dem Siedeapparat eine Kapillare an. Diese letzte Änderung



Figur 5.

ermöglichte die Ausführung einer Reihe Versuche, deren Resultate später folgen werden. Vorerst will ich eine ausführlichere Beschreibung des obenstehend abgebildeten Apparats (Fig. 5) geben.

Der eigentliche Siedeapparat besteht aus einem ca. 45 cm langen Rohr von 2,5 cm Durchmesser. 15 cm oberhalb der Heizspirale ist ein dem Hauptrohr parallel laufender Kugelkühler angesetzt; diesem gegenüber mündet der Einwurfstutzen für die Pastillen ein. Der Thermometereinsatzteil ist mit dem Hauptrohr durch einen Glasschliff verbunden. Das Thermometer selbst wird durch einen Korkstopfen in jenem

befestigt. Durch diesen Kork führt außerdem noch die Kapillare neben dem Thermometer bis auf den Boden des Siedegefäßes. Die Pastillen werden in ein Knierohr gefüllt, das ein wenig weiteres Lumen hat als die Pastillen, sodaß diese übereinander liegen, ohne ihre Reihenfolge wechseln zu können. Das Knierohr ist mit dem Einfüllstutzen durch einen dickwandigen Gummischlauch verbunden. Durch Heben des Knierohrs können so die Pastillen während des Versuchs ohne Unterbrechung des Vakuums in die Flüssigkeit eingeworfen werden. Die Kapillare ist durch ein kleines P_2O_5-Rohr abgeschlossen, um die Luftfeuchtigkeit auszuschließen. Von dem Kühler führt eine Glasverbindung nach einem länglichen Dewargefäß, an dem ein kleines Manometer sitzt. Hinter dem Dewargefäß ist noch ein P_2O_5-Turm und ein Chlorcalciumturm eingeschaltet. Von diesem führt der Weg zur Luftpumpe. Die Abdichtung des Apparats führte ich zuerst mit Marineleim aus, der sich schon bei den Vakuumdestillationen von Beckmann und Klopfer zwecks Trennung der Schwefelchloride gut bewährt hatte. Da das Abdichten mit Marineleim immer sehr zeitraubend war, ersetzte ich denselben später durch Plastilina, die den Vorzug hat, daß sie nie ganz fest wird und außerdem so rasch und vorzüglich gegen außen abschloß, daß innerhalb einer halben Stunde der ganze komplizierte Apparat fertig war, um auf 3 mm Druck evakuiert werden zu können. Mit Marineleim dauerte es oft einen halben Tag, ehe man dasselbe Resultat erzielte.

Nachstehend lasse ich nun die einzelnen mit Anilin und Phenol ausgeführten Versuche folgen:

Molekulargewichtsbestimmungen im Vakuum.

1. Anilin + Benzil.

Nr.	Anilin	Benzil	Erhöhung	K I	K II
1	14,3	0,1060	0,060	17,5	17,50
2	14,3	0,2870	0,155	16,2	15,30
3	14,3	0,5334	0,310	17,4	18,89
				Mittel: 17,03	

B: 6 mm. 3,9 Ampère.

Die Einstellung des Thermometers erfolgte in $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden. Die geringsten Schwankungen des Luftdrucks im Apparat, die an dem Quecksilbermanometer garnicht sichtbar waren, registrierte das Thermometer durch entsprechendes Steigen oder Fallen. Die endgültige Herstellung des Gleichgewichts erfolgte durch Regulierung an der Kapillare, die mit Gummischlauch und Quetschhahn verschlossen wurde. Das Thermometer stand dann tadellos auf $^1{}_{100}{}^0$ ein und verzeichnete auch die Erhöhung wie bei einer Bestimmung unter gewöhnlichem Druck durch anfängliches Sinken und nachheriges rasches Steigen der Temperatur.

Es sind uach hier die Berechnungen in Serien ausgeführt worden. Ist der erste Versuch nicht mit einbezogen, so wird er mit 0 nummeriert. Die dazu gehörigen Konstanten stehen unter K I. Unter K II sind wie früher die aus Berechnung der Einzelpastillen und Einzelerhöhungen erhaltenen Werte angeführt.

2. Anilin + Benzil.

Nr.	Anilin	Benzil	Erhöhung	K I	K II
1	17,5	0 2096	0,120	21,0	21,0
2	17,5	0,4768	0,290	22,4	23,4
3	17,5	0,7914	0,450	20,9	18,7
				Mittel: 21,4	

B: 6 mm. 3,9 Ampère.

3. Anilin + Benzil.

1	14,5	0,1593	0,120	22,9	22,9
2	14,5	0,3330	0,250	22,9	22,8
3	14,5	0,5200	0,385	22,5	22,0
4	14,5	0,7986	0,560	21,5	19,2
				Mittel: 22,45	

B: 6,5 mm. 3,9 Ampère.

4. Anilin + Benzil.

1	12,8	0,1756	0,130	19,9	19,9
2	12,8	0,4468	0,310	18,7	17,9
3	12,8	0,6456	0,440	18 3	17,7
4	12,8	0,8266	0,550	17,9	16,7
				Mittel: 18,7	

B: 6 mm. 4 Ampère.

5. Phenol + Benzil.

Nr.	Phenol	Benzil	Erhöhung	K I	K II
0	14,0	0,1970	0,080		
1	14,0	0,2070	0,150	21,3	21,3
2	14,0	0,6412	0,430	19,7	18,9
				Mittel: 20,5	

B: 4,5 mm. 3,9 Ampère.

6. Phenol + Benzil.

0	18,0	0,2904	0,130		
1	18,0	0,3300	0,180	20,6	20,6
2	18,0	0,5674	0,280	18,7	15,9
				Mittel: 19,7	

B: 4,5 mm. 3,9 Ampère.

Bei Versuch Nr. 6 war das Phenol noch nicht destilliert, bei Nr. 7 zwar destilliert aber die durch die Kapillare eingesogene Luft nicht mit P_2O_5 getrocknet. Die Einstellung des Thermometers war infolgedessen sehr ungenau und die Resultate entsprechend unregelmäßig. Bei den noch folgenden Versuchen ist die Kapillare oben mit einem P_2O_5-Rohr verschlossen, wodurch die Einstellung ebenso genau wurde, wie bei den Versuchen mit Anilin.

7. Phenol + Benzil.

Nr.	Phenol	Benzil	Erhöhung	K I	K II
0	15,0	0,1960	0,110		
1	15,0	0,2678	0,170	20,0	20,0
2	15,0	0,5562	0,360	20,4	20,8
3	15,0	0,7204	0,480	21,0	23,0
				Mittel: 20,5	

B: 6 mm 3,9 Ampère.

8. Phenol + Benzil.

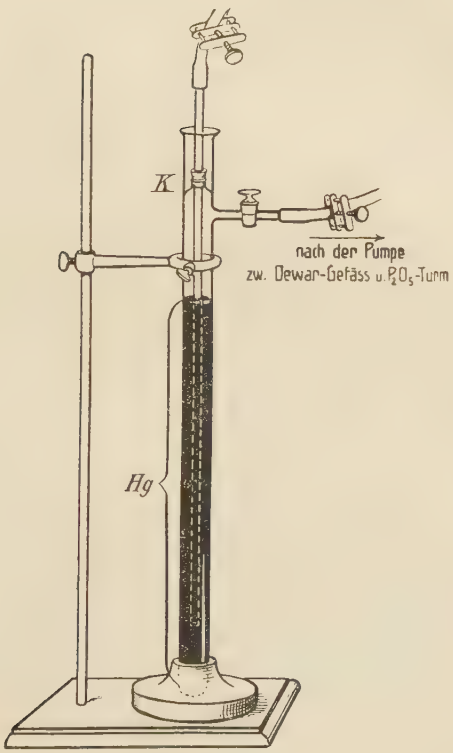
1	14,8	0,2432	0,120	15,3	15,3
2	14,8	0,4906	0,250	15,8	16,3
3	14,8	0,7170	0,360	15,6	15,1
				Mittel: 15,6	

B: 5 mm 3,9 Ampère.

9. Phenol + Benzil.

Nr.	Phenol	Benzil	Erhöhung	K I	K II
0	17,0	0,2896	0,120		
1	17,0	0,3372	0,180	19,1	19,1
2	17,0	0,5952	0,320	19,2	19,4
3	17,0	0,9032	0,515	20,4	22,6
				Mittel: 19,6	

B: 6 mm 3,9 Ampère.



Figur 6.

Es folgen nun noch zwei Versuche, die nicht mehr unter dem ganz niedrigen Druck von 4—6 mm, sondern unter 17,5 und 30 mm ausgeführt worden sind. Um den Druck nicht allein von der Saugwirkung der Pumpe abhängig zu machen, sondern um bei derselben Saugwirkung auch höhere konstante Drucke zu erzielen, benützte ich einen Quecksilberregulator (Fig. 6). Derselbe besteht im Prinzip darin, daß die Luft mit Hilfe eines dünnen nach unten verjüngten Glasrohrs in eine Quecksilbersäule von 760 mm Höhe eingeführt wird. Steckt man das Glasrohr tief in das Quecksilber hinein, so muß die durchgesaugte Luft einen größeren Druck überwinden und es wird infolgedessen

in der Zeiteinheit auch nicht so viel durchgesaugt wie im umgekehrten Fall, wenn das Glasrohr nicht sehr tief eintaucht, weil die Saugwirkung der Luftpumpe immer dieselbe ist. Dieser Regulator wurde an den Apparat angeschlossen und zwecks besserer Regulierung der Luftzufuhr an dem Verbindungsschlauch ein Quetschhahn angebracht. Die Einstellung erfolgte so zwar nicht so rasch wie früher, aber es gelang mir doch auch bei höheren Drucken Versuche zu machen, die nachstehend aufgeführt sind.

11. Anilin + Benzil.

Nr.	Anilin	Benzil	Erhöhung	K I	K II
1	14,5	0,2350	0,150	19,4	19,4
2	14,5	0,5500	0,350	18,5	19,3
3	14,5	0,7750	0,490	19,3	19,0
4	14,5	1,0900	0,690	19,3	19,3
				Mittel: 18,9	

B: 17,5 mm 4 Ampère.

12. Anilin + Benzil.

1	14,5	0,2700	0,205	23,1	23,1
2	14,5	0,5655	0,410	22,1	21,2
3	14,5	0,8263	0,580	21,3	19,9
				Mittel: 22,2	

B: 29,5 mm 3,9 Ampère.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß auch unter vermindertem Druck die Siedepunktserhöhung der Konzentration der gelösten Substanz proportionial ist. Es läßt sich deshalb auch für verminderte Drucke eine molekulare Siedepunktserhöhung berechnen. Aus den Versuchen ergeben sich folgende Mittelwerte:

für Anilin		für Phenol	
17,0 21,4 18,7	6 mm	20,5 19,7	4,5 mm
		15,6	5 mm
22,45	6,5 mm	20,5 19,6	6 mm
18,9	17,5 mm		
22,2	29,5 mm		

Die Konstanten für das Sieden unter gewöhnlichem Luftdruck sind für Anilin 35,0, für Phenol 34,8. Beide Werte werden durch gleiche Druckveränderung in gleicher Weise verändert, sie nehmen um ungefähr 40 % ab.

Völlige Übereinstimmung ließ sich in den verschiedenen Versuchen für die Konstanten nicht immer erreichen. Es ist dies wohl darauf zurückzuführen, daß im Apparat ein erhebliches Druckgefälle herrschte, und daß die am Manometer abgelesenen Drucke nicht völlig den Dampfdrucken der siedenden Lösung entsprachen.

Der Versuch, nach der Formel von Trouton-Schiff die Konstanten für die niedrigen Siedetemperaturen zu berechnen, führte zu keinem befriedigenden Ergebnis. Nimmt man die Siedepunkte des Anilins bei 6 mm zu 60°, bei 29,5 mm zu 90,5° C an,[1]) so ergibt sich nach der Trouton-Schiffschen Formel ($K = M.T.0{,}00096$)

für 6 mm (60°) $K = 29{,}7$
„ 29,5 „ (90,5°) $K = 32{,}45$,

während gefunden wurde

für 6 mm $K = 17{,}0 - 21{,}4$
„ 29,5 „ $K = 22{,}2$.

Beim Phenol liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Der berechnete Wert ist für 6 mm (Sdp. 61° C) 30,5; statt dessen wurde gefunden 19,6 bis 20,5.

Während beim Phenol eine Gültigkeit der Trouton-Schiffschen Formel nicht zu erwarten ist, weil die Moleküle des flüssigen Phenols Assoziation zeigen,[2]) müssen beim Anilin andere Gründe vorliegen, denn das Anilin hat als Flüssigkeit und Dampf dasselbe Molekulargewicht.[3]) Die experimentellen Daten reichen nicht aus, um über die Ursachen der Abweichung Auskunft zu geben.

[1]) Durch graphische Interpolation aus der Tabelle von Landolt-Börnstein, III. Aufl. 1905, S. 144.

[2]) Nernst, Theoret. Chemie, 5. Aufl. (1907), p. 275.

[3]) Nernst, Theoret. Chemie, 5. Aufl. (1907), p. 325.

IV. Siedeversuche mit Glyzerin und Schwefelsäure unter vermindertem Druck.

Glyzerin.

Im Anschluß an die vorhergehenden Versuche kamen solche mit Glyzerin als Lösungsmittel an die Reihe. Das Glyzerin wurde zu diesem Zwecke unter vermindertem Druck (15 -20 mm) destilliert und bildete dann in völlig wasserfreiem Zustand eine farblose, äußerst zähflüssige, honigartige Masse. Bei Lösungsversuchen im Reagensglase gingen fast die meisten organischen und anorganischen Substanzen, die ich versuchte, in Lösung. Dem Sieden im Molekulargewichtsapparat stellten sich erhebliche Schwierigkeiten in den Weg, die sich erst nach und nach, und auch dann noch nicht gänzlich beseitigen ließen. Die Anordnung war zuerst dieselbe wie bei den vorhergehenden Versuchen. Es zeigte sich nun, daß das Glyzerin infolge seiner Zähflüssigkeit überhaupt nicht richtig unter vermindertem Druck ins Sieden kam. Trotz der Durchführung eines ziemlich lebhaften Luftstroms war es nicht möglich, die ganze Flüssigkeit so durcheinander zu wirbeln, daß sich eine einheitliche mittlere Siedetemperatur einstellte. Als zweiter Übelstand stellte sich heraus, daß, sobald das Glyzerin seine Maximaltemperatur erreicht hatte, der obere das Thermometer umgebende Glasteil des Apparats sich mit Glyzerindämpfen vollständig beschlug und so eine Beobachtung des Thermometers unmöglich machte. Ich beseitigte diese Erscheinung durch einen zylinderartigen Glasmantel (s. Fig. 5), den ich über den oberen Teil des Apparats schob und oben und unten durch Kork ziemlich dicht abschloß. Es wurde hierdurch die zu rasch abkühlende Wirkung der Außen-

temperatur aufgehoben und eine genaue Beobachtung des Thermometers ermöglicht. Zur Orientierung machte ich nun eine Anzahl qualitativer Lösungsversuche. Es zeigte sich jetzt, daß viele Körper, die bei gewöhnlichem Druck sehr leicht löslich waren, bei vermindertem Druck und bei niedrigerer Temperatur sich nur äußerst langsam lösten. Organische Körper, z. B. Anthracen, vorher leicht löslich, lösten sich ganz langsam und sublimierten dann wahrscheinlich infolge Zersetzung teilweise wieder heraus. Ebenso verhielt sich Quecksilberchlorid. Kaliumjodid war seinem Verhalten nach noch der geeignetste Körper zur Bestimmung der Konstante, denn es löste sich von allen, die ausprobiert wurden, noch am wenigsten langsam. — Kadmiumjodid, Kadmiumchlorid und Quecksilbercyanür lösten sich so langsam, daß sie für Ausführung eines Versuchs nicht in Frage kamen.

Um noch eine bessere Durchmischung der Flüssigkeit während des Siedens zu erzielen, belud ich die Platinspirale elektrolytisch mit Platinschwarz und dann mit Wasserstoff. Ich hoffte auf diese Weise durch die beim Erhitzen eintretende Entwicklung von Wasserstoff mehr Siedestellen an der Spirale zu erzeugen. Dies trat auch ein und das Sieden wurde lebhafter und besser. Anfänglich waren die Siedeblasen ganz klein, wurden dann aber im Laufe einer halben Stunde immer größer und größer, bis schließlich wieder wie früher stoßweises mit Überhitzen verbundenes Sieden eintrat. Selbst bei anscheinend günstigen Siedeverhältnissen schwankte die Temperatur andauernd um ein bis zwei Zehntel Grad. Bei Ersetzung der Platinspirale durch eine Palladiumspirale, die ebenfalls mit Palladiumschwarz und dann mit Wasserstoff beladen wurde, erzielte ich zwar noch etwas günstigere Resultate, doch genügte auch jetzt noch nicht die Einstellung des Thermometers, da immer noch Schwankungen von 0,1° bis 0,05° auftraten. Ich gab infolgedessen diese Versuche als aussichtslos auf. Ich bemerke noch nachträglich, daß das Glyzerin unter 3—6 mm Druck zwischen 155° und 165° sott und daß im Dampfmantel Terpentinöl (Sp. 160°) verwendet wurde.

Schwefelsäure.

Auch hier handelt es sich um Versuche unter vermindertem Druck, weil die hohe Siedetemperatur der Schwefelsäure (339°) die Verwendung der meisten gebräuchlichen Substanzen zur Bestimmung von Konstanten unmöglich macht. Wie früher heizte ich elektrisch mit einer Platinspirale von 0,2 mm Durchmesser und 20 cm Länge. Ich versuchte erst in dem bereits früher erwähnten Apparat zur Fraktionierung von Schwefelchloriden eine Fraktion unter demselben Druck herzustellen, unter dem ich dann die ebullioskopischen Bestimmungen ausführen wollte. Es trat aber infolge der sehr großen Leitfähigkeit der Schwefelsäure sofort sehr heftige Elektrolyse ein. Außerdem färbte sich die Flüssigkeit zuerst grün, dann hellgelb und schließlich braun. Ein mit derselben Schwefelsäure im Hoffmannschen Apparat angestellter Versuch ergab ebenfalls starke Elektrolyse unter reichlicher Bildung von SO_2 und Schwefelabscheidung.

Um nun diese Elektrolyse, die für meine Versuche die elektrische Heizung vollständig ausschloß, zu beseitigen, benützte ich zum Heizen nicht mehr Gleichstrom, sondern Wechselstrom. Der an die Gleichstromleitung angeschaltete Umformer lieferte Wechselstrom von 60000 Umwendungen der Stromrichtnng in einer Minute. Jetzt verschwand die Elektrolyse so gut wie vollständig, es zeigten sich nur bei Beginn der Einwirkung des elektrischen Stroms ganz vereinzelt kleine Bläschen, die aber nur in Zwischenräumen von ein bis zwei Sekunden auftraten und schließlich ganz wegblieben, als störend bei einem ebullioskopischen Versuch jedenfalls nicht mehr in Frage kamen. Ich konnte auch auf diese Weise Schwefelsäuremonohydrat im Vakuum bis zum Sieden erhitzen, ohne das eine sichtbare Zersetzung eintrat. Dies war für meine Versuche insofern sehr wichtig, als ich hierdurch in der Lage war, ein einheitliches Präparat, das Kahlbaumsche Schwefelsäuremonohydrat zu verwenden, ohne vorher viel Zeit auf Fraktionieren und Reinigen einer Schwefelsäure von bestimmter Stärke aufwenden zu müssen.

Das Sieden des Schwefelsäuremonohydrats trat unter 5 mm Druck bei ca. 180° ein. Im Dampfmantel sott ich Anilin (Sp. 182°).

Für die eigentlichen ebullioskopischen Versuche verwendete ich zuerst eine mit Palladiumwasserstoff beladene Palladiumspirale. Es gelang aber nicht immer, die Flüssigkeit ordentlich zum Sieden zu bringen. Manchmal trat starke Überhitzung ein, verbunden mit nachherigen heftigen Sprüngen der Lösung, manchmal kam es zu einer regelmäßigen Siedeerscheinung. Es war aber dann nie die ganze Oberfläche der Spirale am Sieden beteiligt, sondern nur die beiden Enden derselben. Nach der Mitte zu bildeten sich nur ganz wenig Siedestellen.

Wie beim Sieden mit Glyzerin, so bestand auch hier das Haupthindernis für die Ausführung von Versuchen darin, daß zwar eine Maximaltemperatur von 180° erreicht wurde, diese aber nie ganz konstant blieb, sondern um 1—2° schwankte. Eine Kapillare verwendete ich hier nicht, weil ohne dieselbe die Resultate nicht schlechter wurden und die oben erwähnten Siedeverzüge eigentlich nur im Anfang eintraten. Ich glaubte hier annehmen zu müssen, daß das ungenügende Sieden auf einen Mangel an Wärmezufuhr zurückzuführen sei und ließ die Heizspirale statt wie früher in einer Länge von 20 cm jetzt in einer solchen von 40 cm herstellen. Da sich das Palladium als sehr wenig widerstandsfähig erwiesen hatte, (bei einer Stromstärke von mehr als 1,5 Ampère brannte die Spirale fast regelmäßig durch) verwendete ich wieder Platin. Auch jetzt fiel mir wieder die nach einiger Zeit auftretende Braunfärbung der Flüssigkeit auf. Bei einem Durchmesser von 0,1 mm konnte ich mit 2,4 Ampère, bei 0,2 mm mit 4,5 Ampère heizen. Außerdem erhöhte ich noch die Temperatur im Dampfmantel, indem ich Anilin durch Äthylbenzoat ersetzte, das bei 212° siedet. Das Sieden der Schwefelsäure war aber auch jetzt noch unvollkommen. Es ging immer nur von den beiden Enden der Spirale aus, sodaß die Möglichkeit einer geringen elektrolytischen Zersetzung nicht ausgeschlossen schien. Ferner färbte sich die Schwefelsäure jedesmal ent-

sprechend der Dauer des Siedens immer dunkler braun. Die Spirale kam bei 4,5 Ampère ins Glühen, wenn ungefähr eine halbe Stunde gesotten worden war. Verringerte ich die Stromstärke, so hörte sie auf zu erglühen, begann aber nach einiger Zeit von neuem. Erst nach mehrmaligem Reduzieren der Stromstärke bis schließlich auf 1,5 Ampère trat kein Glühen mehr ein. Die Siedetemperatur schwankte dauernd um mehrere Grade. Um festzustellen, ob sich in der Schwefelsäure unter Einwirkung des Wechselstroms wirklich Platin gelöst hatte, dampfte ich die Schwefelsäure ab und löste den braunen Rückstand in ganz wenig Salzsäure auf. Nach Zusatz von Kaliumchlorid schied sich nach längerem Stehen ein gelbbrauner kristallinischer Niederschlag ab, den ich unter dem Mikroskop als Kaliumplatinchlorid identifizierte. Die Platinspirale war also bei längerem Erhitzen durch das Monohydrat zerstört worden. Alle beobachteten Tatsachen lassen eine ebullioskopische Bestimmung in Schwefelsäure bei vermindertem Druck und mit elektrischer Heizung als sehr wenig aussichtsvoll erscheinen. Ein Versuch mit einer Spirale aus Platin, welche 15% Iridium enthielt, hatte trotz der angeblichen größeren Widerstandsfähigkeit dieser Legierung gegen Schwefelsäure denselben negativen Erfolg. Auch hier trat nach kürzester Zeit Auflösung der Spirale ein.

Zur Prüfung auf die Zersetzlichkeit der Schwefelsäure beim Heizen mit Wechselstrom unter vermindertem Druck destillierte ich in den Apparat für Schwefelchlorid etwas Schwefelsäure über. Aufnahme des Destillats in Wasser ließ die Anwesenheit von SO_2 erkennen. Beim Heizen mit Gleichstrom entwickelte sich massenhaft SO_2 auch unter vermindertem Druck.

Richards erwähnt in einer Abhandlung,[1]) daß sich konzentrierte Schwefelsäure unter stark vermindertem Druck mit elektrischer Heizung ganz leicht wie Alkohol sieden lasse. Er sagt nicht, ob dabei Gleichstrom oder Wechselstrom verwendet

[1]) Ztschr. f. physik. Chem. **64**, 120 (1908).

worden ist. Wir können aber nach unseren Erfahrungen diese Angabe nicht bestätigen, da sich die Schwefelsäure bei beiden Heizungsarten mehr oder weniger zersetzt, der Platindraht angegriffen wird und außerdem der Siedepunkt dauernd um mehrere Grade schwankt. Auch die Entwicklung von Dampfblasen ist so mangelhaft, daß von einem ordentlichen Sieden nicht gesprochen werden kann.

V. Über die Verwendbarkeit der elektrischen Wechselstromheizung bei ebullioskopischen Bestimmungen.

Durch die Versuche mit Schwefelsäure war ich auf die Verwendung des Wechselstroms zur Heizung des Lösungsmittels gekommen. Da nun die elektrische Heizung auf diesem Versuchsgebiet erst seit verhältnismäßig kurzer Zeit eingeführt worden war, so lag es nahe, auch diese bisher noch nicht näher untersuchte Heizart auf ihre allgemeine Verwendbarkeit zu prüfen. Von besonderem Interesse waren die Versuche, die sich auf die elektrische Heizung wässriger Lösungen bezogen, weil Gleichstrom hier, wie bei der Schwefelsäure, eine sehr kräftige Elektrolyse veranlaßte, sobald man nicht mehr das reine Lösungsmittel, sondern eine Salzlösung vor sich hatte. Außerdem führte ich eine Reihe Bestimmungen in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Phenol, Nitrobenzol und Anilin aus. Dieselben ergaben sämtlich Resultate, die von den früher mit Gas- oder Gleichstromheizung gefundenen Werten nur unwesentliche oder gar keine Abweichungen zeigten.

Die Stromstärke betrug bei allen Versuchen 2 Ampère.

1. Benzol.

Benzol + Benzil.

Nr.	Benzol	Benzil	Erhöhung	K I	K II
0	18,8	0,1230	0,084	26,96	26,96
1	18,8	0,1678	0,096	22,59	22,59
2	18,8	0,3210	0,194	23,86	25,26
3	18,8	0,5210	0,321	24,33	25,07
4	18,8	0,7494	0,496	26,33	26,80

Nr.	Benzol	Benzil	Erhöhung	K I	KII
0	17,5	0,1136	0,066	21,35	21,35
1	17,5	0,1286	0,090	25,72	25,72
2	17,5	0,2580	0,190	27,06	28,47
3	17,5	0,3854	0,286	27,27	27,70
4	17,5	0,5712	0,427	27,47	27,89

Benzol + Kampfer.

Nr.	Benzol	Kampfer	Erhöhung	K I	K II
0	23,6	0,1760	0,135	27,54	27,54
1	23,6	0,1662	0,121	26,14	26,14
2	23,6	0,3648	0,270	26,57	26,94
3	23,6	0,5668	0,419	26,54	25,94
4	23,6	0,7862	0,575	26,26	25,59

Im Siedemantel Benzol. Die früher mit Gasheizung gefundene Konstante war 26, die in der Arbeit von Beckmann und Klopfer[1]) mit Gleichstromheizung zwischen 26,5 und 27. Es ist also so gut wie keine Abweichung zu beobachten.

2. Schwefelkohlenstoff.

Schwefelkohlenstoff + Benzil.

Nr.	CS_2	Benzil	Erhöhung	K I	K II
0	32,6	0,1252	0,050	27,34	27,34
1	32,6	0,1380	0,060	29,76	29,76
2	32,6	0,3004	0,100	22,80	16,86
3	32,6	0,4956	0,170	22,95	24,55
4	32,6	0,7526	0,230	20,92	15,98

Schwefelkohlenstoff + Kampfer.

Nr.	CS_2	Kampfer	Erhöhung	K I	K II
0	33,5	0,1106	0,060	27,62	27,62
1	33,5	0,1478	0,065	22,40	22,40
2	33,5	0,3028	0,140	23,90	24,72
3	33,5	0,4950	0,225	23,20	22,59
4	33,5	0,7110	0,330	23,63	24,83

[1]) Ztschr. f. physik. Chem. **63**, 184 (1909).

Im Siedemantel Schwefelkohlenstoff. Frühere Konstante 23,5, also keine Abweichung.

3. Chloroform.

Chloroform + Benzil.

Nr.	$CHCl_3$	Benzil	Erhöhung	K I	K II
0	31,5	0,1420	0,070	32,61	32,61
1	31,5	0,1516	0,084	36,66	36,66
2	31,5	0,3096	0,182	38,89	41,03
3	31,5	0,5032	0,313	41,15	44,76
4	31,5	0,6992	0,440	41,15	42,82
		do. kleine Pastillen.			
0	29,5	0,0600	0,032	33,03	33,03
1	29,5	0,0780	0,040	31,78	31,78
2	29,5	0,1688	0,097	35,60	38,89
3	29,5	0,2694	0,157	36,10	36,95
4	29,5	0,3752	0,232	38,30	43,91
0	28,9	0,0432	0,030	42,15	42,15
1	28,9	0,0750	0,050	40,15	40,15
2	28,9	0,1670	0,110	39,98	39,57
3	28,9	0,2742	0,180	39,84	39,63
4	28,9	0,3818	0,260	41,42	45,12

Chloroform + Kampfer.

Nr.	$CHCl_3$	Kampfer	Erhöhung	K I	K II
0	32,5	0,1610	0,124	38,05	38,05
1	32,5	0,1626	0,130	39,50	39,50
2	32,5	0,3556	0,280	38,90	38,42
3	32,5	0,5484	0,440	39,66	41,03
4	32,5	0,7484	0,605	39,93	40,79

Die früher gefundene Konstante bei Gas- und Dampfheizung ist 36,6. Beckmann und Klopfer fanden bei elektrischer Heizung 39,5 und zwar bei den Versuchen mit Benzil mit denselben Abweichungen, wie in obigen Versuchen.

Die mittlere Konstante für sämtliche Werte aus Benzil beträgt hier 38,5, die für den Kampferversuch 39,5. Auch bezüglich des Siedens selbst zeigten sich dieselben Eigentümlichkeiten. Die Zahl der Dampfblasen in der Flüssigkeit nimmt mit steigender Konzentration zu, ihre Größe aber bedeutend ab. Man kann also auch hier eine erhebliche Abweichung gegenüber anderen Heizmethoden nicht feststellen.

4. Wasser.

Die Versuche mit Wasser sind wegen der großen Leitfähigkeit wässriger Lösungen, wie schon oben erwähnt, von besonderem Interesse, weil hier die Möglichkeit einer Elektrolyse sehr groß ist. Mit direkter Gasheizung hatte man früher 5,52, mit Dampfstromheizung 4,54 für K gefunden. Bei Anwendung der Wechselstromheizung zeigte sich stets ganz im Anfang des Siedens eine Entwicklung feinster Bläschen, die man wohl für Wasserstoff halten konnte. Eine ganz geringe Elektrolyse fand demnach wahrscheinlich statt. Der Verlauf der Versuche beweist aber, daß diese Spur Elektrolyse auf das Resultat gar keinen Einfluß hat, denn von 10 Serienversuchen, die je zu zwei mit Kaliumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumjodid ausgeführt wurden, ergab jede Serie eine Konstante zwischen 4,5 und 5,0 und das Mittel aus sämtlichen Konstanten ergibt die Größe 4,81. Beckmann und Klopfer fanden bei ihren entsprechenden Versuchen mit Gasheizung im Mittel 5,0. Im Siedemantel befand sich bei meinen Versuchen Wasser. Überall verwendete ich Granaten als Füllmaterial. Nachstehend lasse ich die einzelnen Versuche folgen. Infolge elektrolytischer Dissoziation kommt immer fast der doppelte Wert für die Konstante heraus.

Wasser + Kaliumsulfat.

Nr.	H_2O	K_2SO_4	Erhöhung	K I	K II
1	19,0	0,2320	0,065	9,28	9,28
2	19,0	0,4640	0,130	9,28	9,28
3	19,0	0,8066	0,230	9,45	9,68

Nr.	H_2O	K_2SO_4	Erhöhung	K I	K II
0	18,9	0,2146	0,050	7,68	7,68
1	18,9	0,2600	0,081	10,51	10,51
2	18,9	0,5650	0,184	10,73	11,13
3	18,9	0,8426	0,270	10,56	10,21

Wasser + Kaliumnitrat.

Nr.	H_2O	KNO_3	Erhöhung	K I	K II
0	20,0	0,2277	0,065	5,80	5,80
1	20,0	0,2093	0,105	10,15	10,15
2	20,0	0,4477	0,210	9,50	8,91
3	20,0	0,7477	0,340	9,20	8,77
4	20,0	1,0698	0,475	9,00	8,51
0	20,5	0,1908	0,080	8,86	8,86
1	20,5	0,2300	0,110	9,92	9,92
2	20,5	0,5082	0,230	9,39	8,95
3	20,5	0,7562	0,340	9,33	9,20
4	20,5	1,0546	0,460	9,03	8,34

Wasser + Kaliumchlorid.

Nr.	H_2O	KCl	Erhöhung	K I	K II
0	21,3	0,1564	0,060	6,10	6,10
1	21,3	0,2078	0,140	10,70	10,70
2	21,3	0,4550	0,280	9,78	9,00
3	21,3	0,7450	0,445	9,49	9,04
4	21,3	1,0764	0,640	9,45	9,35
0	21,4	0,1668	0,110	10,53	10,53
1	21,4	0,2098	0,125	9,51	9,51
2	21,4	0,4538	0,270	9,51	9,49
3	21,4	0,7005	0,415	9,46	9,36
4	21,4	1,0213	0,595	9,30	8,94

Wasser + Kaliumbromid.

Nr.	H_2O	KBr	Erhöhung	K I	K II
0	21,5	0,2190	0,070	8,18	8,18
1	21,5	0,2404	0,085	9,06	9,06
2	21,5	0,5354	0,200	9,58	9,84
3	21,5	0,8390	0,330	9,89	10,43
4	21,5	1,2408	0,470	9,70	9,28
0	24,0	0,2200	0,070	9,31	9,31
1	24,0	0,2612	0,085	9,30	9,30
2	24,0	0,5296	0,170	9,18	9,05
3	24,0	0,8390	0,285	9,71	10,63
4	24,0	1,2276	0,430	10,00	10,67

Wasser + Kaliumjodid.

Nr.	H_2O	KJ	Erhöhung	K I	K II
0	20,5	0,2894	0,060	7,06	7,06
1	20,5	0,2964	0,080	9,20	9,20
2	20,5	0,7896	0,230	9,93	10,36
3	20,5	1,2810	0,375	9,97	10,05
4	20,5	1,8844	0,560	10,12	10,21
0	22,6	0,2406	0,050	7,80	7,80
1	22,6	0,2620	0,065	9,31	9,31
2	22,6	0,5830	0,140	9,02	8,77
3	22,6	1,0824	0,275	9,52	10,39
4	22,6	1,6204	0,425	9,85	10,49

Die Kaliumjodidlösung war schwach gelb gefärbt. Um nun diese Versuche durch eine andere Methode zu bestätigen, machte ich noch 5 kryoskopische Bestimmungen mit denselben Substanzen in Wasser. Nachstehend sind dieselben verzeichnet. Mit Ausnahme von KNO_3 verliefen sie ganz regulär. Bei Kaliumnitrat zeigte sich, daß die Konstante mit zunnehmender Konzentration kleiner wird. Dies läßt auf eine Abnahme der Dissoziation bei steigender Konzentration schließen. Das

Sinken des Wertes für die Gefrierkonstante bei zunehmender Konzentration ist auch bekannt. Es ist aber sehr sonderbar, daß diese Erscheinung sich beim Sieden nicht zeigt, was ich durch verschiedene eigens zu diesem Zweck angestellte Versuche feststellen konnte. Man muß daraus vorläufig schließen, daß bei Gefriertemperatur die Dissoziation mit der Konzentration stark fällt.

Die Gefrierkonstante für Wasser ist nach früheren Versuchen 18,5. Ich fand im Mittel 16,77, also wie bei den ebullioskopischen Versuchen etwas niedriger.

Wasser + Kaliumbromid.

Nr.	H_2O	KBr	Erniedrigung	K I	K II
0	22,5	0,2641	0,355	36,4	36,4
1	22,5	0,3000	0,355	31,7	31,7
2	22,5	0,6040	0,790	35,5	38,35
3	22,5	0,9340	1,200	34,4	34,07
4	22,5	1,2950	1,615	33,5	30,81

Wasser + Kaliumsulfat.

Nr.	H_2O	K_2SO_4	Erniedrigung	K I	K II
0	23,5	0,5500	0,575	42,84	42,84
1	23,5	0,5431	0,455	34,33	34,33
2	23,5	1,2073	1,000	33,94	33,62

Wasser + Kaliumjodid.

Nr.	H_2O	KJ	Erniedrigung	K I	K II
0	23,5	0,3208	0,295	35,90	35,90
1	23,5	0,3652	0,335	35,81	35,81
2	23,5	0,7430	0,645	33,90	32,03
3	23,5	1,1066	0,945	33,34	32,21
4	23,5	1,5254	1,330	34,04	36,01

Wasser + Kaliumchlorid.

Nr.	H_2O	KCl	Erniedrigung	K I	K II
0	24,0	0,1960	0,375	34,27	34,27
1	24,0	0,2114	0,385	32,61	32,61
2	24,0	0,4386	0,795	32,45	32,31
3	24,0	0,6746	1,215	32,28	31,86
4	24,0	0,9446	1,680	31,85	30,84

Wasser + Kaliumnitrat.

Nr.	H_2O	KNO_3	Erniedrigung	K I	K II
0	23,5	0,2648	0,380	34,17	34,17
1	23,5	0,2832	0,340	28,62	28,62
2	23,5	0,6496	0,790	29,00	29,21
3	23,5	1,0264	1,190	28,28	25,25
4	23,5	1,4400	1,590	26,33	23,06
0	23,5	0,2738	0,395	34,30	34,30
1	23,5	0,2560	0,299	27,77	27,77
2	23,5	0,5622	0,659	27,95	28,61
3	23,5	0,8732	1,000	27,24	26,07
4	23,5	1,2418	1,379	26,41	24,45

5. Phenol.

Phenol + Benzil.

Nr.	Phenol	Benzil	Erhöhung	K I	K II
0	23,2	0,1720	0,120	34,00	34,00
1	23,2	0,1554	0,110	34,50	34,50
2	23,2	0,3440	0,248	35,12	35,65
3	23,2	0,5214	0,370	34,57	33,50
4	23,2	0,7677	0,540	34,27	33,63

Phenol + Triphenylmethan.

Nr.	Phenol	Triph.-M.	Erhöhung	K I	K II
0	25,0	0,0920	0,040	26,53	26,53
1	25,0	0,1464	0,085	35,44	35,44
2	25,0	0,2864	0,160	34,10	32,70
3	25,0	0,4438	0,250	34,40	34,86
4	25,0	0,6082	0,345	34,62	35,23

Beide Versuche mit Granaten als Füllmaterial. Stromstärke: 2 Ampère. Frühere Konstante bei Gasheizung 32,5. Beckmann und Klopfer fanden 34,8. Das Mittel für K aus meinen Versuchen ist 34,63. Also kein Unterschied gegen Gleichstromheizung.

6. Anilin.

Anilin + Benzil.

Nr.	Anilin	gel. Subst.	Erhöhung	K I	K II
0	24,7	0,1758	0,120	35,40	35,40
1	24,7	0,2010	0,130	33,55	33,55
2	24,7	0,4204	0,270	33,31	33,10
3	24,7	0,6502	0,410	32,83	31,60
4	24,7	0,8690	0,550	33,60	33,20

Anilin + Triphenylmethan.

0	25,5	0,1240	0,070	35,23	35,23
1	25,5	0,1486	0,090	37,70	37,70
2	25,5	0,2944	0,175	37,00	36,29
3	25,5	0,4482	0,255	35,42	32,55
4	25,5	0,6320	0,360	35,46	35,56

Füllmaterial: Granaten. 2 Ampère. Frühere Konstante bei Gasheizung: 33,7. Konstante nach Beckmann und Klopfer 35,7. Konstante aus meinen Versuchen: 34,9.

7. Nitrobenzol.

Nitrobenzol + Benzil.

Nr.	Nitrobenz.	gel. Subst.	Erhöhung	K I	K II
0	27,9	0,1480	0,135	52,67	52,67
1	27,9	0,1670	0,145	50,15	50,15
2	27,9	0,3412	0,302	51,12	52,81
3	27,9	0,5126	0,455	51,26	53,52
4	27,9	0,7371	0,650	50,93	50,37

Nitrobenzol + Triphenylmethan.

0	31,0	0,1106	0,100	68,42	68,42
1	31,0	0,1326	0,100	57,07	57,07
2	31,0	0,2806	0,200	53,94	51,13
3	31,0	0,4426	0,310	54,24	51,38
4	31,0	0,6036	0,415	52,03	49,35

Füllmaterial: Granaten. 2 Ampère. Frühere Konstante bei Gasheizung: 52,4. Konstante nach Beckmann und Klopfer: 52,2. Konstante nach meinen Versuchen: 52,6.

VI. Über Unregelmäßigkeiten beim Sieden mit Essigsäure.

Im Verlauf der vorgehend beschriebenen Versuche machte ich auch einige Versuche mit Eisessig als Lösungsmittel. Die ersten ebullioskopischen Versuche, die seinerzeit von Beckmann ausgeführt worden sind, ergaben eine Konstante von 25,3°. Wahrscheinlich infolge der größeren Reinheit des angewandten Eisessigs wurde bei späteren Versuchen von Beckmann und Gabel[1]) die höhere Konstante 29 beobachtet. Alle diese Versuche wurden aber nicht mit elektrischer, sondern mit Gasheizung ausgeführt. Bei meinen Versuchen mit Wechselstromheizung wendete ich den gewöhnlichen Beckmannschen Siedeapparat an, bei dem wie vorher in den Versuchen mit Anilin, Phenol und Nitrobenzol der Wasserkühler durch ein längeres Glasrohr ersetzt wurde, das mit Asbestumwicklung im Kühlrohr befestigt war. Als Lösungsmittel diente mir das als „Eisessig Kahlbaum" in den Handel kommende Präparat.

Bei allen diesen Versuchen zeigte sich nun eine ganz merkwürdige Unregelmäßigkeit in der Größe der gefundenen Konstanten. Sie waren fast in allen Fällen größer als man erwarten konnte. Die Arbeit von Beckmann und Klopfer[2]) hat gezeigt, daß mit elektrischer Heizung etwas höhere Konstanten erzielt werden, als mit Gasheizung, und die Versuche des vorigen Abschnitts ergaben ungefähr dasselbe Resultat für Wechselstromheizung. Ich durfte daher hier auf eine Konstante

[1]) W. Gabel, Inaug.-Diss., Leipzig 1906.
[2]) loc. cit.

von etwa 31—32 rechnen. Statt dessen kamen Konstanten zwischen 41 und 29 heraus. Ich wechselte mehrfach mit der Heizung und verwendete teils Gleichstrom — teils Wechselstrom — und teils Gasheizung. Bei allen drei Heizungsarten wechselten die Konstanten andauernd und zwar derart, daß gewöhnlich die ersten Zahlen in einer Serie die höchsten waren und mit zunehmender Konzentration der gelösten Substanz ein rasches Sinken eintrat. Ich lasse nachstehend eine Anzahl Versuche folgen. Als gelöste Substanz verwendete ich teils Benzil, teils Diphenylamin, später auch Acetanilid. Als Füllmaterial dienten immer, wo nichts anderes erwähnt ist, Granaten. Die Stromstärke betrug sowohl bei Gleichstrom wie bei Wechselstrom 2 Ampère.

I. Wechselstromheizung.

Eisessig + Diphenylamin.

Nr.	Eisessig	gel. Subst.	Erhöhung	K I	K II
0	24,3	0,1620	0,128	25,80	25,80
1	24,3	0,1926	0,162	34,57	34,57
2	24,3	0,3950	0,332	34,57	34,69
3	24,3	0,6312	0,512	33,34	31,32
4	24,3	0,8810	0,702	32,75	31,26

Eisessig + Benzil.

0	25,7	0,1392	0,090	34,90	34,90
1	25,7	0,1470	0,100	36,72	36,72
2	25,7	0,3013	0,200	35,82	34,98
3	25,7	0,5331	0,350	35,43	34,93
4	25,7	0,7991	0,510	34,45	32,55
0	25,0	0,1320	0,090	35,80	35,80
1	25,0	0,1568	0,110	36,83	36,83
2	25,0	0,3546	0,237	35,09	33,71
3	25,0	0,5868	0,380	34,00	32,33
4	25,0	0,8263	0,530	33,75	32,88

II. Gleichstromheizung.

Eisessig + Benzil.

Nr.	Eisessig	gel. Subst.	Erhöhung	K I	K II
0	23,8	0,1126	0,110	50,41	50,41
1	23,8	0,1848	0,160	45,31	45,31
2	23,8	0,3102	0,255	41,09	37,85
3	23,8	0,5112	0,398	38,91	35,56
4	23,8	0,7386	0,547	37,01	32,75
0	25,0	0,1950	0,130	35,48	35,48
1	25,0	0,2060	0,150	38,23	38,23
2	25,0	0,4066	0,285	36,80	35,33
3	25,0	0,6162	0,415	35,36	32,56
4	25,0	0,9072	0,595	34,43	32,48
		Eisessig + Diphenylamin.			
0	25,2	0,1814	0,140	33,48	33,48
1	25,2	0,1955	0,150	33,32	33,32
2	25,2	0,4001	0,295	32,00	30,17
3	25,2	0,6077	0,445	31,76	30,80
4	25,2	0,8309	0,605	31,60	30,55
		Eisessig + Acetanilid.			
0	25,2	0,2150	0,230	36,39	36,39
1	25,2	0,2166	0,235	36,91	36,91
2	25,2	0,4610	0,485	36,00	34,83
3	25,2	0,7268	0,755	35,34	34,58
4	25,2	0,9834	1,006	34,80	33,30

III. Gasheizung.

Füllmaterial: Platintetraeder und Granaten.

Eisessig + Benzil.

Nr.	Eisessig	gel. Subst.	Erhöhung	K I	K II
0	23,7	0,1794	0,115	31,98	31,98
1	23,7	0,1810	0,140	38,50	38,50
2	23,7	0,4022	0,270	33,41	29,24
3	23,7	0,6484	0,420	32,24	30,32
4	23,7	0,9896	0,620	31,18	29,18

Nr.	Eisessig	gel. Subst.	Erhöhung	K I	K II
0	21,9	0,0890	0,060	31,07	31,07
1	21,9	0,1854	0,130	32,24	32,24
2	21,9	0,3780	0,270	32,83	33,43
3	21,9	0,5700	0,395	31,87	29,94
4	21,9	0,7754	0,520	30,84	27,99
0	26,7	0,1370	0,095	39,80	39,80
1	26,7	0,1428	0,105	41,23	41,23
2	26,7	0,3284	0,230	40,18	37,76
3	26,7	0,5368	0,365	38,13	36,41
4	26,7	0,7726	0,520	37,74	38,60

Aus allen diesen Versuchen ging hervor, daß die Heizungsart auch hier nicht mehr Unterschied bedingt, als bei anderen Lösungsmitteln. Die Fehlerquelle mußte demnach eine andere sein. Beckmann und Gabel waren auf derartige Schwierigkeiten nicht gestoßen. Sie hatten denselben Apparat wie ich benützt, aber mit Verwendung von Wasserkühlung, wenn dies auch nicht besonders erwähnt ist. Ich hatte, nachdem ich vorher mit höher siedenden Lösungsmitteln gearbeitet hatte, die Luftkühlung auch für den Eisessig beibehalten, weil der Siedepunkt desselben noch 18° über dem des Wassers liegt. Um nun die Einwirkung der Kühlung auf den Verlauf der Siedeversuche zu studieren, machte ich eine Anzahl Versuche, bei denen ich entweder Leitungswasser von 15—20° zur Kühlung verwendete, oder in einer Versuchsserie die Kühlung wechselte, indem ich z. B. mit kaltem Wasser anfing und bei der dritten Pastille zur Luftkühlung überging. Als Zwischenglied schob ich auch noch Kühlung mit heißem Wasser von 75 und 90° ein. Es zeigte sich nun, daß bei Kaltwasserkühlung die regelmäßigsten Resultate erzielt wurden, die der Konstante 29 sehr nahe kamen und bei Gasheizung sich sogar damit deckten. Ging ich von Kaltwasserkühlung zur Luftkühlung über, so zeigte sich sofort ein Steigen des Wertes für die Konstante. Ich möchte noch erwähnen, daß beim Kühlen mit heißem Wasser von 95—100° die geringe Differenz von 15—20°

gegen den Siedepunkt des Eisessigs genügte, um eine fast ebenso energische Kondensation des Eisessigs zu bewirken, wie durch kaltes Wasser. Die bei dieser Kühlung gefundenen Konstanten lagen immer ungefähr in der Mitte zwischen denen bei Luftkühlung und Kaltwasserkühlung. Nachstehend folgen die einzelnen Versuchsserien.

IVa. Versuche mit Kaltwasserkühlung und Gleichstromheizung.

Füllmaterial: Granaten.

Eisessig + Diphenylamin.

Nr.	Eisessig	gel. Subst.	Erhöhung	K I	K II
0	25,3	0,1400	0,108	35,60	35,60
1	25,3	0,1684	0,117	30,26	30,26
2	25,3	0,3832	0,273	31,02	31,08
3	25,3	0,6068	0,427	30,64	29,48
4	25,3	0,8802	0,617	30,53	29,74
		Eisessig + Benzil.			
0	25,2	0,1967	0,120	32,32	32,32
1	25,2	0,1868	0,120	34,00	34,00
2	25,2	0,4063	0,250	34,12	31,34
3	25,2	0,6563	0,392	31,61	30,13
4	25,2	0,9293	0,540	30,93	29,27

IVb. Versuche mit Kaltwasserkühlung und Wechselstromheizung.

Füllmaterial: Granaten.

Eisessig + Diphenylamin.

Nr.	Eisessig	gel. Subst.	Erhöhung	K I	K II
0	25,0	0,1148	0,092	34,50	34,50
1	25,0	0,1618	0,122	32,45	32,45
2	25,0	0,3443	0,257	32,12	31,28
3	25,0	0,5691	0,417	31,53	30,80
4	25,0	0,8403	0,599	30,68	28,37

Eisessig + Benzil.

Nr.	Eisessig	gel. Subst.	Erhöhung	K I	K II
0	25,3	0,2108	0,087	32,47	32,47
1	25,3	0,2027	0,120	32,05	32,05
2	25,3	0,4220	0,247	31,10	30,11
3	25,3	0,6372	0,370	30,85	30,23
4	25,3	0,8906	0,510	30,43	29,35

IVc. Versuche mit Kaltwasserkühlung und Gasheizung.

Füllmaterial: Granaten und Platintetraeder.

Eisessig + Benzil.

Nr.	Eisessig	gel. Subst.	Erhöhung	K I	K II
0	25,0	0,1550	0,087	29,47	29,47
1	25,0	0,1886	0,100	28,49	28,49
2	25,0	0,3652	0,200	29,43	29,73
3	25,0	0,5796	0,310	28,73	26,94
4	25,0	0,8200	0,440	28,84	28,40

Von hier an sind alle noch folgenden Versuche mit Gleichstromheizung gemacht.

V. Versuche mit wechselnder Kühlung.

Füllmaterial: Granaten.

Eisessig + Diphenylamin.

Nr.	Kühlung	Eisessig	gel. Subst.	Erhöhung	K I	K II
0	Kaltw.	25,0	0,1764	0,135	32,93	32,93
1	„	25,0	0,1914	0,147	33,05	33,05
2	Luft	25,0	0,4016	0,330	35,36	35,97
3	„	25,0	0,6074	0,510	36,13	36,98
4	„	25,0	0,8344	0,695	35,85	34,46
0	W. 75°	25,0	0,1196	0,090	32,38	32,38
1	„	25,0	0,1376	0,105	32,91	32,91
2	„	25,0	0,2953	0,222	32,35	31,37
3	W. 15°	25,0	0,5007	0,365	31,37	29,44
4	„	25,0	0,7153	0,515	31,00	29,55

Eisessig + Diphenylamin.

Nr.	Kühlung	Eisessig	gel. Subst.	Erhöhung	K I	KII
0	W. 95°	25,0	0,1706	0,137	35,31	35,31
1	„	25,0	0,1774	0,133	32,27	32,27
2	„	25,0	0,3648	0,266	32,11	30,01
3	W. 15°	25,0	0,2332	0,165	30,45	30,45
4	„	25,0	0,4804	0,335	30,01	29,08

Die Konstanten sind hier in zwei Serien und zwar aus 0 + 1 + 2 und 3 + 4 berechnet.

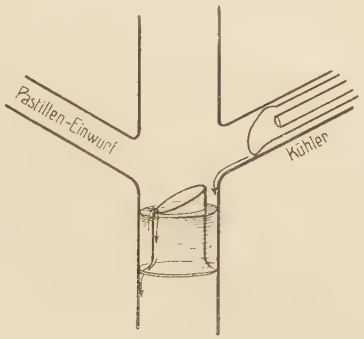
Eisessig + Benzil.

0	W. 95°	25,0	0,1726	0,113	34,37	34,37
1	„	25,0	0,1926	0,122	33,26	33 26
2	„	25,0	0,3752	0,232	32,46	28,43
3	W. 15°	25,0	0,2124	0,116	28 43	28,43
4	„	25,0	0,4300	0,240	29,30	28,98
5	„	25,0	0,2246	0,155	36,23	36,23
				(0,180)	(42,07)	

Die Berechnung ist auch hier in mehreren Serien vorgenommen worden. 0 + 1 + 2 sind für sich berechnet, ferner 3 + 4. Nr. 5 ist für sich allein berechnet. Der eingeklammerte Wert unter 5 ist noch durch nachträgliche Erhöhung entstanden.

Der Verlauf dieser Versuche weist scheinbar mit Sicherheit darauf hin, daß beim Sieden mit Eisessig die Kühltemperatur ein sehr wichtiger Faktor ist. Man mußte annehmen, daß beim Kühlen mit kaltem Wasser die Temperatur des Kondensats weiter heruntergedrückt wird als bei Luftkühlung und dasselbe auch kälter in die siedende Flüssigkeit hineinkommt. Um den Einfluß der Temperatur des Kondensats zu studieren, suchte ich zunächst eine Vorrichtung zu schaffen, die für das herabfließende Kondensat einen Temperaturausgleich bewerkstelligte. Zu diesem Zweck ließ ich im Innern des Siedeapparats direkt unterhalb des Kühlerendes einen Glasring einschmelzen, in dem sich das Kondensat sammeln und vor dem Herunterfließen auf die Siedetemperatur gebracht

werden sollte (Fig. 7). Die mit dem abgeänderten Apparat ausgeführten Versuche ergaben beim Wechsel der Kühlung dieselben Unregelmäßigkeiten wie früher. Die Temperatur des Kondensats schien demnach einen wesentlichen Einfluß auf die Resultate nicht auszuüben. Vielleicht wurde auch das Kondensat in dem eingeschmolzenen Ring nicht genügend durchmischt, sodaß der bezweckte Temperaturausgleich nicht erreicht wurde und das Kondensat doch mit niedrigerer Temperatur in die Lösung zurückfloß.



Figur 7.

Ich habe darauf das reine Lösungsmittel einer genauen Kontrolle daraufhin unterzogen, ob der bei einer Art der Kühlung eingestellte Siedepunkt beim Übergang zur anderen Kühlung sich änderte oder nicht. Bisher hatte ich einen solchen Temperaturwechsel nicht beobachtet. Ich nahm diesen Versuch im Molekulargewichtsapparat vor und ließ letzteren insofern ein wenig abändern, als ich das Steigrohr für die Luftkühlung, welches bis dahin am Ende des seitlichen Tubus vermittelst Asbest befestigt war, etwas weiter nach dem Thermometer zu anschmelzen ließ (Fig. 8). Am Ende des Kühlrohrs, wo der Wasserkühler mit einem Korkstopfen befestigt ist, brachte ich einen eingeschliffenen Glasstopfen an, der beim Herausziehen des Kühlers an dessen Stelle gesetzt wurde. Ich konnte so den Übergang von einer Kühlungsart zur anderen viel leichter bewerkstelligen. Ich lasse den ersten dahingehenden Versuch, der sich über etwas mehr als eine Stunde erstreckte, folgen.

Zeit	Kühlung	Temperatur
5 h 43 Min.	Wasserkühlung	2,335
5 „ 43 „	Luftkühlung	2,335
6 „ 02 „	„	2,400
6 „ 02 „	Wasserkühlung	2,400
6 „ 06 „	„	2,390
6 „ 16 „	„	2,388
6 „ 22 „	„	2,388
6 „ 22 „	Luftkühlung	2,388
6 „ 23 „	„	2,400
6 „ 25 „	„	2,420
6 „ 26 „	„	2,420
6 „ 27 „	„	2,430
6 „ 28 „	„	2,450
6 „ 29 „	„	2,465
6 „ 31 „	„	2,470
6 „ 33 „	„	2,478
6 „ 35 „	„	2,488
6 „ 41 „	„	2,492
6 „ 42 „	„	2,505
6 „ 43 „	„	2,515
6 „ 43 „	Wasserkühlung	2,515
6 „ 47 „	„	2,520
6 „ 51 „	„	2,520
6 „ 51 „	Luftkühlung	2,520
6 „ 55 „	„	2,540

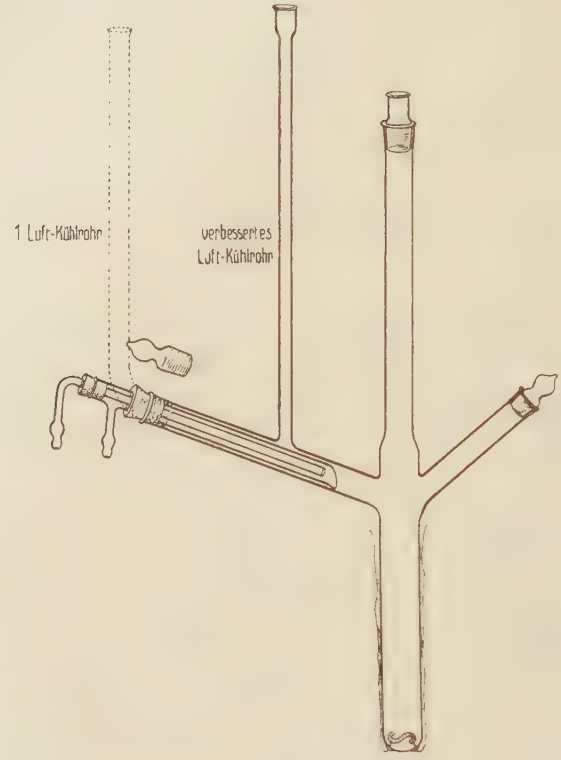
Es zeigt sich hier bei Einwirkung der Luftkühlung ein beständiges Anwachsen der Siedetemperatur, während sich das Thermometer bei Wasserkühlung sofort einstellt und konstant bleibt. Wenn es sich hier um eine Abhängigkeit des Siedepunktes von der Art der Kühlung gehandelt hätte, so hätte sich das Thermometer bei der Rückkehr von der Luftkühlung zur Wasserkühlung wieder auf den alten Siedepunkt einstellen müssen. Das war nicht der Fall. Auch aus diesem Versuch mußte also geschlossen werden, daß die Temperatur des

Kondensats nicht die Ursache der beobachteten Unregelmäßigkeiten sein konnte.

Ich hatte schon bei den ersten Versuchen beobachtet, daß der Asbestring, mit welchem das Steigrohr am Kühlrohr befestigt war, sich voll Eisessig saugte, wenn das Sieden einige Zeit im Gange war. Ich hatte dem aber keine Bedeutung zugemessen, weil derselbe Umstand beim Sieden mit Anilin und Nitrobenzol nicht störend eingewirkt hatte. Wie der Asbestring, so saugte sich auch der Kork, in dem das Thermometer steckte, voll Essigsäure und ließ wohl auch nach längerem Gebrauch etwas hinausdestillieren.

Es ist nun eine bekannte Tatsache, daß beim Destillieren auch sehr reiner Substanzen die Siedetemperatur niemals konstant bleibt, sondern immer ein wenig ansteigt, indem die flüchtigsten Anteile entweichen. Wird beim Sieden durch hinreichende Kühlung für vollständige Kondensation gesorgt und fließt das Kondensat in die siedende Flüssigkeit zurück, so tritt ein Fraktionieren nicht ein. Der Siedepunkt stellt sich bald konstant ein. Beim Entweichen von Dämpfen dagegen wird bei nicht völlig dicht schließendem Apparat ein Fraktionieren und damit ein Steigen des Siedepunktes eintreten. Diese Undichtigkeiten, die durch Kork- und Asbestverbindungen veranlaßt werden können, sind nur durch Glasschliffe zu vermeiden, oder man muß die Verbindungsstellen so hoch anbringen, daß der Dampf des Lösungsmittels nicht an sie herankommen kann. Aus diesen Verhältnissen erklären sich die zu großen Erhöhungen und Konstanten in den bisherigen Versuchen, wenn Luftkühlung angewendet wurde. Mit Wasserkühlung dagegen fiel diese Störung weg, weil der Dampf des Lösungsmittels garnicht bis zum Korkstopfen des Thermometers oder des Wasserkühlers gelangen konnte. Daß auch der reinste Eisessig durch Fraktionieren noch in verschiedene Einzelfraktionen von verschiedenem Schmelzpunkt zerlegt werden kann, wird noch gezeigt werden. Ich beseitigte den letzten Fehler meines Siedeapparates dadurch, daß ich das Hauptrohr bis zum oberen Ende des Thermometers verlängerte, sodaß die Essigsäuredämpfe nicht mehr mit dem oberen

Stopfen in Berührung kommen konnten. Durch Anschmelzen des Steigrohrs war die andere Fehlerquelle, der Asbestring, schon vorher beseitigt worden (Fig. 8).



Figur 8.

Ich führe noch einen zweiten Versuch mit reinem Lösungsmittel an, der zeigt, daß nach der Umgestaltung des Apparats es ganz gleich ist, ob man Wasser- oder Luftkühlung anwendet.

Zeit	Kühlung	Temperatur
5 h 45 Min.	Wasser	2,720
5 „ 45 „	Luft	2,720
5 „ 50 „	„	2,730
5 „ 53 „	„	2,740
6 „ 05 „	„	2,740

Zeit	Kühlung	Temperatur
6 „ 05 „	Wasser	2,740
6 „ 12 „	„	2,730
6 „ 20 „	„	2,730
6 „ 20 „	Luft	2,730
6 „ 30 „	„	2,730
6 „ 30 „	Wasser	2,730
6 „ 33 „	„	2,725
6 „ 38 „	„	2,730
6 „ 50 „	„	2,730
6 „ 50 „	Luft	2,730
7 „ 04 „	„	2,740

Bei diesen Versuchen bewegen sich die gesamten Schwankungen fast innerhalb eines hundertstel Grades. Beim vorhergehenden war die Temperatur um 0,10 Grad gestiegen. Zur endgültigen Feststellung der Konstante bei elektrischer Heizung machte ich noch je drei Versuche mit Luftkühlung und mit Wasserkühlung, die nachstehend verzeichnet sind:

Versuche mit Luftkühlung.

Eisessig + Benzil.

Nr.	Eisessig	gel. Subst.	Erhöhung	K I	K II
0	15,3	0,0690	0,076	35,40	35,40
1	15,3	0,0860	0,094	34,32	34,32
2	15,3	0,1974	0,214	34,83	34,61
3	15,3	0,3193	0,334	32,13	31,63
4	15,3	0,4890	0,500	32,85	31,43
0	15,0	0,0768	0,085	34,86	34,86
1	15,0	0,0944	0,100	33,37	33,37
2	15,0	0,2144	0,232	34,10	34,71
3	15,0	0,3534	0,370	32,98	31,26
4	15,0	0,5104	0,525	32,40	31,16

Eisessig + Acetanilid.

Nr.	Eisessig	gel. Subst.	Erhöhung	K I	K II
0	15,0	0,0808	0,150	37,84	37,84
1	15,0	0,0968	0,167	35,17	35,17
2	15,0	0,2138	0,335	33,85	32,78
3	15,0	0,3224	0,527	34,10	32,31
4	15,0	0,4250	0,681	32,62	30,42

Versuche mit Wasserkühlung.

Eisessig + Benzil.

0	15,1	0,0750	0,080	33,77	33,77
1	15,1	0,1064	0,110	32,78	32,78
2	15,1	0,2280	0,240	33,38	33,90
3	15,1	0,3764	0,388	32,68	31,73
4	15,1	0,5220	0,526	31,95	30,07
0	15,4	0,0814	0,080	32,34	32,34
1	15,4	0,1178	0,163	35,69	35,69
2	15,4	0,2322	0,250	34,82	33,92
3	15,4	0,3616	0,375	33,54	31,24
4	15,4	0,5116	0,525	33,20	33,10

Eisessig + Acetanilid.

0	15,0	0,0800	0,140	35,44	35,44
1	15,0	0,0950	0,163	34,74	34,74
2	15,0	0,1880	0,305	32,85	31,88
3	15,0	0,2948	0,465	31,94	30,56
4	15,0	0,4098	0,635	31,38	30,86

Diese Versuche zeigen untereinander sehr wenig Abweichung und beweisen vor allem, daß es tatsächlich nichts ausmacht, ob man Wasser- oder Luftkühlung anwendet. Das Mittel aus den Konstanten mit Wasserkühlung ergibt die Zahl 33,56, aus denen mit Luftkühlung die Zahl 33,25, das Mittel aus beiden zusammen die Zahl 33,4. Die ersten, mit 0 bezeichneten Werte sind in diese Berechnungen, wie früher so auch hier, nicht einbezogen. Die Zahl 33,4 kann man dem-

nach als Konstante für Eisessig ansprechen, wenn elektrische Heizung angewendet wird. Ich bemerke noch, daß vor den meisten Versuchen der Eisessig auf seine Güte durch Bestimmen des Schmelzpunktes untersucht wurde und niemals ein Präparat von niedrigerem Schmelzpunkt als 16,1 verwendet worden ist.

Aus den Versuchen geht vor allem hervor, wie wichtig es ist, bei ebullioskopischen Bestimmungen ein Fraktionieren der siedenden Flüssigkeit zu vermeiden. Dies wird am besten durch kräftige Kühlung und möglichst weitgehende Verlängerung des Hauptrohres am Siedeapparat erreicht. Auch ein Vollsaugen einzelner Verbindungsstücke aus Asbest oder Kork wirkt wie ein Fraktionieren, weil es gleichgültig ist, ob dieser Teil hinaus fraktioniert oder in dem Verbindungsstück bleibt, wenn er nur der Hauptmenge des Lösungsmittels dauernd entzogen wird. Kork- oder Asbestverbindungsstücke sind daher, soweit es angängig ist, durch Glasschliffe zu ersetzen, oder so anzubringen, daß der Dampf des Lösungsmittels mit ihnen nicht in Berührung kommen kann.

VII. Über das Fraktionieren von Essigsäure mittelst elektrischer Heizung.

Das anfängliche Versagen der Versuche im vorhergehenden Teil war auf die Fähigkeit des Eisessigs, flüchtigere Anteile abdunsten zu lassen, zurückzuführen. Es lag deshalb nahe, sich zu überzeugen, wie weit man die Fraktionierung des Eisessigs mit elektrischer Heizung treiben könne. Ich ließ zu diesem Zwecke in einem gewöhnlichen Fraktionierkolben eine Platinspirale von 0,1 mm Durchmesser und 20 cm Länge anbringen. Der Kolben faßte ungefähr 600 ccm. Bei jedem Versuche verwendete ich etwa 250—350 ccm Essigsäure Gleich zuerst stellte es sich heraus, daß die Spirale nicht genügte, um ohne Außenheizung eine so große Menge Flüssigkeit zum Sieden zu bringen, da die kühlende Einwirkung der Außentemperatur zu groß war. Ich umgab deshalb den Kolben mit einem Ölbad bis zur Höhe der innen befindlichen Flüssigkeit und setzte auf das Ölbad einen dicht am Kolbenhals abschließenden Asbesttrichter. Außerdem umwickelte ich auch noch den Kolbenhals bis zur seitlichen Abzweigung des Kühlrohrs mit Asbestpappe. Nach diesen Verbesserungen gelang es mir sehr leicht, die Essigsäure zum lebhaften Sieden zu bringen. Bei den ersten Versuchen benutzte ich das reinste im Handel erhältliche Präparat, den „Eisessig Kahlbaum." Dieses Präparat schmolz bei 16,4°. Ein später gekaufter Eisessig Kahlbaum zeigte den Schmelzpunkt 16,1°. Bei sämtlichen Versuchen heizte ich mit einer Stromstärke von 4,5 Ampère. Die Temperatur des Ölbades bewegte sich zwischen 120 und 122°. Nachstehend folgen zwei Fraktionierungen von reinem Eisessig Kahlbaum.

	Zeit	Außentemp.	Beckm.-Therm.	Norm.-Therm.	F. P.
	4 h 30 Min.	122,0°	−0,225°	115,3°	15,8°
I	5 „ 15 „	123,0°	−0,100°	115,4°	
	5 „ 15 „	123,0°	−0,100°	115,4°	
II	6 „ 20 „	123,5°	−0,045°	115,5°	16,2°
	Fraktionierung am anderen Morgen fortgesetzt.				
	9 h 43 Min.	122,0°	+0,410°	115,9°	
III	10 „ 15 „	122,0°	0,500°	116,0°	16,5°
	10 „ 15 „	122,0°	0,500°	116,0°	
IV	10 „ 25 „	123,0°	0,700°	116,2°	16,5°
	10 „ 25 „	123,0°	0,700°	116,2°	
V	10 „ 45 „	123,0°	0,900°	116,4°	16,5°
	10 „ 45 „	123,0°	0,900°	116,4°	
VI	11 „ 00 „	123,0°	2,300°	117,8°	16,4°

Der Eisessig schmolz vor der Fraktionierung bei 16,4°. Das beim nun folgenden Versuch verwendete Präparat schmolz bei 16,1° und zeigt in den Schmelzpunkten der einzelnen Fraktionen noch größere Unterschiede.

	Zeit	Außentemp.	Beckm.-Therm.	Norm.-Therm.	F. P.
	5 h 40 Min.	123,5°	−0,060°		
I	5 „ 44 „	123,0°	+0,100°	115,6°	15,1
	5 „ 44 „	123,0°	+0,100°		
II	5 „ 47 „	123,0°	0,200°	115,7°	15,2
	5 „ 47 „	123,0°	0,200°		
III	5 „ 50 „	123,0°	0,300°	115,8°	15,6
	5 „ 50 „	123,0°	0,300°		
IV	5 „ 58 „	123,0°	0,500°	116,0°	15,9
	5 „ 58 „	123,0°	0,500°		
V	6 „ 08 „	123,0°	0,600°	116,1°	16,25
	6 „ 08 „	123,0°	0,600°		
VI	6 „ 17 „	123,0°	2,500°	118,0°	16,5

Der hier verwendete Eisessig muß demnach mehr Wasser enthalten haben als der vorige, was durch den niedrigeren Schmelzpunkt der ersten Fraktionen angezeigt wird.

Da durch diese beiden Versuche die Möglichkeit gezeigt wird, einen hochkonzentrierten Eisessig durch Fraktionieren weiter zu reinigen, während man bisher die reinsten Präparate nur durch Ausfrieren erhalten hatte, machte ich hierauf den Versuch, den Schmelzpunkt des gewöhnlichen käuflichen Eisessigs durch Fraktionieren zu erhöhen. Ich verwendete Eisessig vom Schmelzpunkt 15,3° und erhielt 9 Fraktionen. Fraktion 5 bis 8 schmolzen bei 15,5° bis 15,75°, Fraktion 9 dagegen bei 15,11°; sie enthielt wahrscheinlich höhere Homologe als Verunreinigung. Nachdem ich 5 bis 8 einer erneuten Fraktion unterworfen hatte, erhielt ich noch 2 Fraktionen, die bei 15,9° schmolzen. Nachstehend folgen die zahlenmäßigen Belege:

	Zeit	Außentemp.	Beckm.-Therm.	Norm.-Therm.	F. P.
	4 h 44 Min.	124,0°	1,930°		
I	4 „ 46 „	124,0°	2,000°	115,3°	14,4
	4 „ 46 „	124,0°	2,000°		
II	4 „ 57 „	122,5°	2,120°	115,42°	14,7
	4 „ 57 „	122,5°	2,120°		
III	5 „ 10 „	122,5°	2,200°	115,5°	15,0
	5 „ 10 „	122,5°	2,200°		
IV	5 „ 24 „	123,0°	2,300°	115,6°	15,2
	5 „ 24 „	123,0°	2,300°		
V	5 „ 57 „	122,0°	2,400°	115,7°	15,5
	5 „ 57 „	122,0°	2,400°		
VI	6 „ 21 „	121,5°	2,500°	115,8°	15,7
	6 „ 21 „	121,5°	2,500°		
VII	6 „ 34 „	125,0°	2,600°	115,9°	15,75
	6 „ 34 „	125,0°	2,600°		
VIII	6 „ 53 „	124,0°	2,700°	116,0°	15,75
	6 „ 53 „	124,0°	2,700°		
IX	7 „ 07 „	124,0°	3,000°	116,3°	15,10
	Erneute Fraktionierung von V bis VIII.				
	4 h 13 Min.	118,0°	2,100°		
I	4 „ 26 „	118,0°	2,220°	115,5°	14,9
	4 „ 26 „	118,0°	2,220°		

	Zeit	Außentemp.	Beckm.-Therm.	Norm.-Therm.	F. P.
II	4 „ 36 „	118,0°	2,300°	115,6°	15,4
	4 „ 36 „	118,0°	2,300°		
III	4 „ 52 „	118,0°	2,400°	115,7°	15,5
	4 „ 52 „	118,0°	2,400°		
IV	5 „ 18 „	118,0°	2,500°	115,8°	15,7
	5 „ 18 „	118,0°	2,500°		
V	5 „ 26 „	120,0°	2,600°	115,9°	15,9
	5 „ 26 „	120,0°	2,600°		
VI	5 „ 44 „	118,0°	2,700°	116,0°	15,9
	5 „ 44 „	118,0°	2,700°		
VII	5 „ 52 „	118,0°	2,820°	117,2°	15,7

Würde man diese Fraktionierung in der Art fortsetzen, daß man jede einzelne Fraktion für sich siedet und, wenn der Siedepunkt der nächsten Fraktion erreicht ist, diese zusetzt, so müßte es nach dem Verlauf dieser Versuche gelingen, allmählich alles Wasser herauszudestillieren.

Um zu zeigen, daß diese Methode brauchbar ist, um Essigsäure von jeder beliebigen Stärke zu Eisessig zu konzentrieren, machte ich noch mehrere Versuche mit 75 %iger Essigsäure, die ich durch Mischen von gewöhnlichem Eisessig in Wasser herstellte. Ich reinigte diese Essigsäure durch systematisches Durchfraktionieren, wie oben angegeben, und erhielt der Reihe nach Fraktionen, die nach den spezifischen Gewichten 34, 62, 72, 85. 95 und 100 %ig waren. Die letzte Fraktion betrug gewöhnlich ca. 10 % der gesamten in Arbeit genommenen Menge und wurde jedesmal von der weiteren Fraktionierung ausgeschlossen. Ich erhielt so nach dreimaligem Durchfraktionieren von 350 g Essigsäure von 75 % etwa 85 g Eisessig vom Schmelzpunkt 15,7. Durch die obigen Versuche ist bereits bewiesen, daß es möglich ist, den Schmelzpunkt eines solchen Präparats durch weiteres Fraktionieren noch zu erhöhen.

Mit dem so erhaltenen Eisessig führte ich nun noch eine Molekulargewichtsbestimmung aus, um zu zeigen, daß er auch für ebullioskopische Bestimmungen brauchbar ist. Die er-

haltenen Werte für die Konstante sind den mit Eisessig Kahlbaum erhaltenen völlig analog. Nachstehend folgen die Zahlen für den Versuch. (Gleichstromheizung).

Nr.	Eisessig	Acetanilid	Erhöhung	K I	K II
0	15,2	0,0752	0,130	35,46	35,46
1	15,2	0,1100	0,190	35,44	35,44
2	15,2	0,2310	0,370	32,86	30,55
3	15,2	0,3730	0,575	32,12	29,65
4	15,2	0,5206	0,790	32,60	29,91

Zwei weitere Bestimmungen in Eisessig von 97,5 % und 95 % zeigen die Abhängigkeit der Konstante vom Wassergehalt insofern, als durch denselben der Wert für die Konstante herabgedrückt wird.

Nr.	Eisessig 97,5 %	Acetanilid	Erhöhung	K I	K II
0	15,2	0,0678	0,128	38,70	38,70
1	15,2	0,0776	0,112	29,62	29,62
2	15,2	0,1532	0,222	29,80	29,88
3	15,2	0,2342	0,332	29,09	28,54
4	15,2	0,3632	0,512	28,86	28,65

Nr.	Eisessig 95 %	Acetanilid	Erhöhung	K I	K II
0	15,3	0,0690	0,075	22,45	22,45
1	15,3	0,0816	0,105	26,58	26,58
2	15,3	0,1730	0,200	23,88	21,48
3	15,3	0,2724	0,315	23,89	23,91
4	15,3	0,3962	0,455	23,72	23,38

Wasserhaltige Präparate, wie sie früher wahrscheinlich in den Handelsprodukten vorlagen, geben also zu niedrige Konstanten.

Zusammenfassung.

1. Schwefelsäureanhydrid.

Das Schwefelsäureanhydrid hat die Konstante 12,5. Es lösten sich darin Sulfonal, Trional, Sulfanilsäure und Arsenigsäureanhydrid. Andere organische Substanzen wurden zersetzt oder bildeten unlösliche Verbindungen. Von zu den Versuchen herangezogenen anorganischen Körpern löste sich nur Arsenigsäureanhydrid. Natrium wurde auffallender Weise nur oberflächlich angegriffen.

2. Sulfurylchlorid.

Die Konstante 45 wurde mit Sulfonal bestimmt. Es lösten sich Sulfonal, Trional, Kampfer und viele andere organische Stoffe. Von anorganischen Körpern löste sich Jod mit kirschroter Farbe, wahrscheinlich infolge Flüchtigkeit des Jods mit höherem Molekül als J_2 entsprechen würde, und zwar etwa J_3. Frischbereitetes Aluminiumchlorid löste sich als Gemenge von $AlCl_3$ und Al_2Cl_6. Frischbereitetes Eisenchlorid löste sich nicht, ebensowenig Arsenigsäure-, Borsäure-, Wolframsäure-, Molybdänsäure- und Chromsäureanhydrid, sowie Antimontrioxyd und Pentoxyd.

3. Chromylchlorid.

Die Konstante des Chromylchlorids, mit Chromtrioxyd bestimmt, ist 55. Die Verdampfungswärme für 1 kg, mit Hilfe der Formel von Beckmann-Arrhenius berechnet, ist 55,6. Chromsäureanhydrid löst sich in Chromylchlorid als CrO_3. Andere organische und anorganische Körper waren darin, soweit sich unsere Versuche erstreckten, unlöslich.

4. Schwefelsäurechlorhydrin.

Das Schwefelsäurechlorhydrin läßt sich unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt sieden. Unter vermindertem

Druck fällt dieser Übelstand weg, aber bei dem niedrigeren Siedepunkt erwies es sick als ein so schlechtes Lösungsmittel, daß es zu ebullioskopischen Versuchen nicht hat verwendet werden können.

5. Molekulargewichtsbestimmungen unter vermindertem Druck.

Es ist gezeigt worden, daß unter stark vermindertem Druck (4—10 mm) ebullioskopische Bestimmungen ausgeführt werden können. Es eignen sich aber nicht alle Lösungsmittel dazu; z. B. sind Anilin und Phenol verwendbar, Glyzerin dagegen nicht.

Schwefelsäure ließ sich unter vermindertem Druck bei Anwendung elektrischer Heizung ebenfalls nicht zu ebullioskopischen Zwecken verwenden. Mit Gleichstrom tritt sehr heftige elektrolytische Zersetzung auf. Auch mit Wechselstrom wird eine Zersetzung beobachtet, bei der die Platinspirale allmählich aufgelöst. Ein konstantes Sieden wird dadurch verhindert.

6. Verwendung der Wechselstromheizung bei ebullioskopischen Versuchen.

Wechselstrom kann mit demselben guten Erfolg wie Gleichstrom und überdies auch bei wässrigen Lösungen zur Heizung benützt werden.

7. Besondere Versuche mit Eisessig.

Aus diesen Versuchen geht die Wichtigkeit einer energischen Kühlung oder Verlängerung des Apparates bei ebullioskopischen Bestimmungen hervor, damit ein Fraktionieren der siedenden Flüssigkeit vermieden wird. Ferner wird gezeigt, daß mittelst elektrischer Heizung Essigsäure von jeder beliebigen Stärke zu Eisessig konzentriert werden kann. Die Höhe der Konstante des Eisessigs ist von seinem Gehalt an Wasser abhängig und um so niedriger, je höher der Wassergehalt ist.

Lebenslauf.

Ich, Kurt Haring, evang.-luther. Konfession, wurde am 19. Juni 1878 als Sohn des Steinmetzmeisters Carl Haring in Leipzig geboren. Nach Besuch der Volksschule trat ich 1888 in das Realgymnasium zu Leipzig ein, das ich mit dem Zeugnis für Obersekunda verließ, um mich dem Apothekerberuf zu widmen. Nach beendeter Lehrzeit und bestandener pharmazeutischer Vorprüfung konditionierte ich in Leipzig, Genf, Aigle, Wiesbaden und wiederum in Leipzig. Nach Erledigung meiner halbjährigen militärischen Dienstzeit besuchte ich das Dr. Schustersche Privatinstitut in Leipzig, um mich für das Maturitätsexamen vorzubereiten und bestand dasselbe Ostern 1905 am Realgymnasium zu Plauen i. V. Hierauf konditionierte ich noch ein halbes Jahr in Frankfurt a. O. und bezog sodann im Wintersemester 1905/06 behufs Studiums der Pharmazie die Universität Leipzig, woselbst ich das pharmazeutische Staatsexamen und das Chemiker-Verbandsexamen bestand. Seit 1. Juli 1909 diene ich mein zweites Halbjahr als Einjährig-freiwilliger Militärapotheker.